

CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO *WHITENING* EM POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) POR ENSAIO ULTRASSÔNICO

Emanuel Seixas Nascimento Filho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: João Marcos Alcoforado Rebello
Gabriela Ribeiro Pereira

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2017

CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO *WHITENING* EM POLIFLUORETO DE
VINILIDENO (PVDF) POR ENSAIO ULTRASSÔNICO

Emanuel Seixas Nascimento Filho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

Prof. Celio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof. Elineudo Pinho de Moura, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

Nascimento Filho, Emanuel Seixas

Caracterização do efeito *Whitening* em Polifluoreto de vinilideno (PVDF) por ensaio ultrassônico/ Emanuel Seixas Nascimento Filho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XV, 123 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: João Marcos Alcoforado Rebello

Gabriela Ribeiro Pereira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p.111-116.

1. Efeito *Whitening*. 2. PVDF. 3. Ensaio Ultrassônico.
I. Rebello, João Marcos Alcoforado *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III Título

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

A minha querida família que sempre me apoiou em todos os momentos, que mesmo distantes sempre confiaram e torceram por min. Eu quero agradecer aos meus pais; Emanuel Seixas e Ana Lucia, meu padrasto Elias Ribeiro, minha avó Maria Estela, as minha irmãs Janaina Freitas e Luana Freitas e minha sobrinha Marianna Freitas.

Aos meus orientadores (Professor João Marcos e Professora Gabriela Pereira) pela confiança, dedicação, paciência e pelos diversos ensinamentos durante a realização do meu curso de mestrado. Esses professores que durante esse período da minha vida me serviram de inspiração.

Ao professor Celio Albano que foi de fundamental importância para a realização deste trabalho. Por toda a ajuda prestada na parte experimental relacionada ao material polimérico e também nas sábias ideias e nas dúvidas esclarecidas.

Ao professor Elineudo Moura pela ajuda incansável e pelas diversas vezes que me ajudou no entendimento das técnicas de geometria fractal. Além de ter sido um dos grandes apoiadores para eu ter vindo ao Rio de Janeiro fazer o curso de mestrado.

A Ianne, Tibério e Lucio colaboradores do Laboratório de Ensaios não Destrutivos Corrosão e Soldagem (LNDC) que foram de vital importância na parte experimental do trabalho.

A Carolina Silka pela confecção dos corpos de prova e ao saudosismo Agmar José que ajudou bastante durante a realização dos ensaios de tração e medidas de densidade pelo método de Arquimedes e pela sua ajuda incansável em sanar todas as minhas dúvidas sobre o polímero.

A todos os professores e funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE).

Aos amigos que conquiste durante esse tempo e que me ajudaram e incentivaram nesta longa caminhada em especial, Raphael Olegário, Marceli do Nascimento, Javier Ricardo, Bianco Bastos, Agmar José, Claudio Victor, Willian Viana, Juannes Correa, Tatiane Campos, Ketly Pontes, Andrea Monsalve, Pedro Ribeiro e Marcele Fátima.

Aos amigos da minha querida cidade natal que estavam longe e mesmo assim me apoiaram e torceram pelo meu sucesso durante a caminhada do mestrado em especial, Davi Teles, Diego Coelho, Atila Ricarte, Francisco Gomes, Henrique Ávila, João Rodrigues, Natalia Figueiredo, Cleber Iury, Nayara Jorge, Leonardo Sousa.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO *WHITENING* EM POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) POR ENSAIO ULTRASSÔNICO

Emanuel Seixas Nascimento Filho

Fevereiro/2017

Orientadores: João Marcos Alcoforado Rebello

Gabriela Ribeiro Pereira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Materiais poliméricos vêm sendo cada vez mais empregados como materiais de engenharia. Em alguns polímeros é constatado o aparecimento de regiões opacas ocasionadas devido ao processamento ou esforços mecânicos. O aparecimento dessas regiões opacas é conhecido como efeito *whitening*. Este estudo tem como intuito caracterizar qualitativamente e quantitativamente o efeito *whitening* em amostras de polifluoreto de vinilideno (PVDF) utilizando o ensaio de ultrassom. Para tanto as técnicas usadas foram as medidas de velocidade da onda sônica, análise espectral de Fourier, momento de segunda ordem, análise de *Hurst* (R/S) e análise de tendências (DFA). Foram realizadas medidas de densidade ótica para confirmar e quantificar o efeito *whitening* nas amostras de PVDF. Técnicas convencionais como medidas de densidade pelo método de Arquimedes foram utilizadas como fator comparativo das técnicas não destrutivas. A caracterização ultrassônica mostrou-se eficiente em caracterizar o efeito *whitening*. Quantitativamente foi possível caracterizar o efeito *whitening* utilizando medidas de velocidade sônica. Com as respostas obtidas pela análise espectral de Fourier, momento de segunda ordem, análises R/S e DFA conseguiu-se caracterizar o efeito *whitening* de forma qualitativa. Neste estudo as medidas de densidade ótica demonstraram ser uma excelente ferramenta em caracterizar o efeito *whitening*. Com o ensaio de densidade ótica foi possível identificar e quantificar o efeito *whitening* nas amostras de PVDF

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CHARACTERIZATION OF THE EFFECT WHITENING IN POLYVINYLIDENE FLUORIDE WITH ULTRASONIC TEST

Emanuel Seixas Nascimento Filho

February/2017

Advisors: João Marcos Alcoforado Rebello

Gabriela Ribeiro Pereira

Department: Materials and Metallurgical Engineering

Polymeric materials are being increasingly used as engineering materials. In some polymers, the appearance of opaque areas is observed due to processing or mechanical stress. The appearance of these opaque regions is known as stress whitening. This study was intended to characterize qualitatively and quantitatively the whitening effect of polyvinylidene fluoride (PVDF) samples using the ultrasound test. Therefore, the techniques which used were the measurements of sonic velocity, spectral Fourier analysis, second order moment, Hurst analysis (R / S) and detrended fluctuation analysis (DFA). Optical density measurements were performed to confirm and quantify the whitening effect on PVDF samples. Conventional techniques such as density measured by the Archimedes method was used as a comparative factor for the non-destructive techniques. The characterization of ultrasound was effective in characterizing the whitening effect. Quantitatively it was possible to characterize the whitening effect using sonic velocity measurements. The responses were obtained by the spectral Fourier analysis, second order moment, analyzes R / S and DFA managed to characterize the whitening effect qualitatively. In this study the optical density measurements have shown to be an excellent tool to characterize the whitening effect. The optical density test was possible to identify and quantify the whitening effect on PVDF samples.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 POLÍMEROS	3
2.2 POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF)	4
2.3 EFEITO <i>WHITENING</i>	6
2.3.1 Cavitação	9
2.4 ULTRASSOM	11
2.4.1 Técnicas de Ultrassom	13
2.4.2 Propagação das Ondas	15
2.4.3 Velocidade do Som	17
2.5 ANÁLISE DE FOURIER	19
2.6 SINAL ULTRASSÔNICO RETROESPALHADO	23
2.7 ANÁLISE DE FLUTUAÇÕES EM SÉRIES TEMPORAIS	24
2.7.1 Fundamentos da Geometria Fractal	25
2.7.2 Dimensão Fractal	26
2.7.3 Método do Intervalo Re-escalado de Hurst – Análise de Hurst - R/S	27
2.7.4 Análise de Flutuações - DFA	29
2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
3 OBJETIVOS	35
3.1 OBJETIVO GERAL	35
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
4 MATERIAS E MÉTODOS	36
4.1 MATERIAIS	36
4.1.1 Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)	36
4.1.2 Processamento do PVDF	36
4.1.3 Ensaio de Tração	39
4.2 ANÁLISE VISUAL	41
4.3 MEDIDAS DE DENSIDADE ÓTICA	42
4.4 ENSAIO POR ULTRASSOM	43
4.5 PROCESSAMENTO DO SINAL	45
4.5.1 Velocidade Sônica	45
4.5.2 Transformada discreta de Fourier	46
4.5.3 Cálculo do Momento de Segunda Ordem	46
4.5.4 Cálculo do Coeficiente de Hurst	46
4.5.5 Análise de Tendências – DFA	47
4.6 MEDIDAS DE DENSIDADE POR ARQUIMEDES	47

4.7 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMÉTRIA (TGA).....	48
4.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	53
5.2 ANÁLISE VISUAL	55
5.3 MEDIDAS DE DENSIDADE ÓTICA.....	58
5.4 MEDIDAS DE VELOCIDADE SÔNICA	64
5.5 TRANSFORMADA DE FOURIER DO ECO DE FUNDO.....	71
5.6 MOMENTO DE SEGUNDA ORDEM.....	83
5.7 ANÁLISE DE FLUTUAÇÕES DO SINAL RETROESPALHADO	89
5.7.1 Análise de <i>Hurst</i> (R/S)	90
5.7.2 Análise de Tendências (DFA)	95
5.8 MEDIDAS DE DENSIDADE POR ARQUIMEDES.....	101
6 CONCLUSÕES.....	107
7 SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS	110
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
ANEXO 1.....	117
ANEXO 2.....	118
ANEXO 3.....	119
ANEXO 4.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação da reação de polimerização do polifluoreto de vinilideno.....	4
Figura 2 Estrutura de um esferulito.....	5
Figura 3 Imagem de um riser flexível. Nesta figura observa-se as diversas camadas que compõe o riser flexível..	5
Figura 4 Análise do efeito whitening em função da temperatura em amostras de PVDF.	6
Figura 5 Esquema de realização do ensaio mecânico de tração.....	7
Figura 6 Corpos de prova de PVDF.	8
Figura 7 Dispositivo que avalia simultaneamente a tensão aplicada e a deformação e observar o fenômeno da cavitação nas amostras de PVDF.	9
Figura 8 Análise da cavitação em função da temperatura do ensaio mecânico de tração. Observa-se nas imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura a diminuição da quantidade de cavidades em função do aumento da temperatura.....	10
Figura 9 Representação esquemática de um pulso sônico no interior de um material. Detalhe para a incidência e a reflexão do pulso sônico.....	11
Figura 10 Representação esquemática do ensaio de ultrassom utilizando a técnica pulso-eco.....	14
Figura 11 Representação esquemática do ensaio de ultrassom utilizando a técnica por transparência.....	14
Figura 12 Representação esquemática do ensaio de ultrassom utilizando a técnica por imersão.	15
Figura 13 Representação esquemática dos diferentes tipos de ondas sônicas.....	16
Figura 14 Sinal ultrassônico com dois ecos consecutivos.....	18
Figura 15 Exemplo da aplicação da correlação cruzada em um sinal com dois ecos. ..	19
Figura 16 Exemplos da série de Fourier de uma função quadrada.....	21
Figura 17 Exemplo da sobreposição de um pulso de uma função não periódica.....	21
Figura 18 Exemplo da transformada de Fourier de um determinado sinal.	23
Figura 19 Representação esquemática de um sinal ultrassônico retroespalhado	23
Figura 20 Exemplo de um fractal.	25
Figura 21 Curva Triádica de Koch.	26
Figura 22 Exemplo das análises R/S e DFA de um sinal ultrassônico retroespalhado de uma amostra de PVDF.....	32

Figura 23 Análise R/S e DFA do sinal ultrassônico retroespalhado de 3 amostras distintas de ferro fundidos.....	33
Figura 24 Imagem de <i>pellets</i> de PVDF semelhantes aos utilizados neste trabalho.....	36
Figura 25 Equipamentos utilizados na fabricação dos corpos de prova de PVDF que foram utilizados neste trabalho.....	37
Figura 26 Prensas hidráulicas utilizadas no processamento dos corpos de prova.....	38
Figura 27 Fluxograma exemplificando o tipo de resfriamento submetido as amostras após a moldagem por compressão.	39
Figura 28 Ensaio mecânico de tração das amostras de PVDF.	40
Figura 29 Nomenclatura dos corpos de prova.	41
Figura 30 Representação esquemática do aparato utilizado na realização do ensaio visual das amostras de PVDF.....	42
Figura 31 Equipamentos utilizados nas medidas de densidade ótica das amostras de PVDF.....	43
Figura 32 Ensaio de ultrassom nas amostras de PVDF.....	44
Figura 33 Equipamentos utilizados para a captura do sinal ultrassônico das amostras de PVDF.....	45
Figura 34 Representação esquemática da separação do eco de fundo e do sinal ultrassônico retroespalhado.	46
Figura 35 Equipamentos utilizados no ensaio de densidade pelo método de Arquimedes.	48
Figura 36 Análise termogravimétrica dos <i>pellets</i> oriundos dos dois tipos de fabricantes de PVDF utilizados neste estudo.	54
Figura 37 Análise visual das amostras das rotas 1 e 3	56
Figura 38 Análise visual das amostras das rotas 2 e 4.	57
Figura 39 Medidas de densidade ótica das amostras das rotas 1 e 3.....	59
Figura 40 Análise da influência do tipo de resfriamento submetido no grau do efeito <i>whitening</i> das amostras R1D13 e R3D13 utilizando medidas de densidade ótica.	61
Figura 41 Medidas de densidade ótica das amostras das rotas 2 e 4.....	62
Figura 42 Análise da influência do tipo de resfriamento submetido no grau do efeito <i>whitening</i> das amostras R2D10 e R4D10 utilizando medidas de densidade ótica.	63
Figura 43 Velocidade sônica das amostras da rota 1.....	66
Figura 44 Velocidade sônica das amostras da rota 3.....	66

Figura 45 Análise da influência do resfriamento no grau do efeito whitening nas amostras das rotas 1 e 3 utilizando medidas de velocidade sônica.....	68
Figura 46 Velocidade sônica das amostras da rota 2.....	69
Figura 47 Velocidade sônica das amostras da rota 4.....	69
Figura 48 Análise da influência do resfriamento no grau do efeito whitening nas amostras 2 e 4 utilizando medidas de velocidade sônica.....	70
Figura 49 Ecos de fundo das amostras da rota 1 no domínio das frequências.....	73
Figura 50 Ecos de fundo das amostras da rota 3 no domínio das frequências.....	74
Figura 51 Análise da influência do resfriamento no grau do efeito whitening nas amostras 1 e 3 utilizando espectros de Fourier	76
Figura 52 Ecos de fundo das amostras da rota 2 no domínio das frequências.....	77
Figura 53 Ecos de fundo das amostras da rota 4 no domínio das frequências.....	79
Figura 54 Análise da influência do resfriamento no grau do efeito whitening nas amostras 2 e 4 utilizando espectros de Fourier	80
Figura 55 Ecos de entrada da amostra R1D0 no domínio das frequências em 3 posições distintas.....	81
Figura 56 Momento de Segunda Ordem do Eco de Fundo das Amostras da rota 1.	84
Figura 57 Momento de Segunda Ordem do Eco de Fundo das Amostras da rota 2	85
Figura 58 Momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 3.....	86
Figura 59 Momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 4.....	88
Figura 60 Fluxograma exemplificando o processo de encadeamento do sinal ultrassônico retroespalhado.....	89
Figura 61 Análise R/S da amostra R1D0 em 3 diferentes posições.....	91
Figura 62 Análise DFA da amostra R1D0 em 3 diferentes posições.....	96
Figura 63 Valores de densidade das amostras da rota 1 pelo método de Arquimedes em 3 diferentes posições.....	102
Figura 64 Valores de densidade das amostras da rota 2 pelo método de Arquimedes em 3 diferentes posições.....	103
Figura 65 Valores de densidade das amostras da rota 3 pelo método de Arquimedes em 3 diferentes posições.....	104
Figura 66 Valores de densidade das amostras da rota 4 pelo método de Arquimedes em 3 diferentes posições.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Exemplo dos conceitos de antipersistente e persistente.....	29
Tabela 2 Exemplo da denominação da função de ajuste de dados de um determinado intervalo na realização de uma análise DFA.	31
Tabela 3 Exemplos da classificação de um conjunto de dados a partir dos valores de α	32
Tabela 4 Denominação de cada rota de fabricação dos corpos de prova.	39
Tabela 5 Denominação dos corpos de prova após o ensaio mecânico de tração.....	41
Tabela 6 Amostras utilizadas no ensaio de TGA.....	53
Tabela 7 Corpos de prova selecionados após a realização das medidas de densidade ótica. Após essa seleção foi realizado a caracterização não destrutiva dessas amostras.....	64
Tabela 8 Valores do coeficiente de <i>Hurst</i> das amostras da rota 1.	92
Tabela 9 Valores do coeficiente de <i>Hurst</i> das amostras da rota 2.	93
Tabela 10 Valores do coeficiente de <i>Hurst</i> das amostras da rota 3.	93
Tabela 11 Valores do coeficiente de <i>Hurst</i> das amostras da rota 4.	94
Tabela 12 Valores do coeficiente α_1 das amostras da rota 1.....	97
Tabela 13 Valores do coeficiente α_2 das amostras da rota 1.....	97
Tabela 14 Valores do coeficiente α_1 das amostras da rota 2.....	98
Tabela 15 Valores do coeficiente α_2 das amostras da rota 2.....	98
Tabela 16 Valores do coeficiente α_1 das amostras da rota 3.....	99
Tabela 17 Valores do coeficiente α_2 das amostras da rota 3.....	99
Tabela 18 Valores do coeficiente α_1 das amostras da rota 4.....	100
Tabela 19 Valores do coeficiente α_2 das amostras da rota 4.....	100

SIMBOLOS

ASTM - American Society for Testing Materials

a_0 – Primeiro Termo da Série de Fourier.

a_n , b_n e c_n – Coeficientes da Série de Fourier.

α - Coeficiente de Correlação

COPPE - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

cos – Função Cosseno.

D – Dimensão Fractal.

DFA – *Dentrend Flutation Analysis*

D - Densidade Ótica

E – Módulo de Elasticidade.

e – Número de Euler.

f – Função.

$F(\tau)$ - Função de Flutuação

F_0 - Teste F

GL - Graus de Liberdade

G – Módulo de Rigidez.

H – Coeficiente de Hurst.

H_0 - Hipótese Nula

H_1 - Hipótese Alternativa

I_0 - Intensidade de Luz Incidente

I - Intensidade de Luz Transmitida

i – Número Imaginário.

M_2^{-1} - Momento Inverso de Segunda Ordem.

M_{p1} - Massa do polímero pesado ao ar

M_{p2} - Massa do polímero pesado na água.

μ - Coeficiente de Poisson.

N_j – Espectro de Fourier normalizado.

n – Número Inteiro.

POLI - Escola Politécnica

π – Número pi.

$R(\tau)$ - Diferença dos valores máximo e mínimo

$\rho_{polímero}$ - Densidade do polímero

$\rho_{\text{água}}$ - Densidade da água na temperatura ambiente (25°C)

ρ – Massa específica.

S – Desvio Padrão.

sen – Função Seno.

T – Período Fundamental.

t – Tempo.

τ – Período.

TGA - Análise Termogravimétrica

t_0 - Teste de *Student*

$\langle u \rangle$ - Média temporal

V_l – Velocidade Longitudinal da Onda.

V_t – Velocidade Transversal da Onda.

x – Espessura.

$\langle x \rangle_\tau$ - Média do sinal

$x(t)$ - Série temporal

$X(t, \tau)$ - Desvio cumulativo

$y(i)$ - Integral da série temporal

$y(i)_{fit}$ - Função de tendência local

$Y(i)_\tau$ - Função de tendência total

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros vêm ganhando uma maior aplicabilidade em nosso cotidiano, devido em parte a suas características tais como; baixa densidade, baixo custo de produção, boa resistência à agentes químicos e grande versatilidade na aplicação. Estes materiais são utilizados desde produtos domésticos até materiais usados na indústria petroquímica [1].

Na exploração do petróleo é importante ter componentes que suportem altos esforços mecânicos e ambientes altamente corrosivos. Um desses componentes é o *riser* flexível, que é responsável pela ligação do poço de produção com a unidade de processamento. O *riser* é composto de diferentes camadas de materiais que garantem as propriedades desejadas do mesmo. Uma dessas camadas é a estanque que é composta geralmente de um material polimérico [1].

Um dos principais polímeros aplicados na camada estanque é o polifluoreto de vinilideno (PVDF). Este material durante seu processamento ou quando submetido a esforços mecânicos, pode sofrer um efeito denominado *whitening* [1-6]. Este efeito se caracteriza pelo aparecimento de regiões opacas ao longo do material, que ocasionam mudanças nos valores de densidade, propriedades mecânicas, entre outras propriedades. Uma possível explicação para a ocorrência do efeito *whitening* é o fenômeno de cavitação que se caracteriza pela nucleação e crescimento de microvazios na estrutura do polímero [2-4].

Observa-se na literatura diversos trabalhos que buscaram compreender a origem e as consequências do efeito *whitening* em diversos polímeros com técnicas convencionais de caracterização polimérica, tais como: ensaio mecânico de tração, medidas de dureza e densidade [1-6]. Utilizar o ensaio não destrutivo por ultrassom para caracterizar o efeito *whitening* é uma contribuição à literatura devido à ausência de trabalhos que utilizaram técnicas não destrutivas para caracterizar o efeito *whitening*.

A caracterização de materiais por ensaio ultrassônicos baseia-se em alterações na resposta sônica devido a mudanças ocorridas no material. Essas alterações podem ser analisadas de diferentes formas tais como: análise espectral do sinal, medidas de velocidade sônica [7-11] e análise das tendências do sinal retroespalhado, utilizando a geometria fractal

[12,13]. Em vista disso, tem-se outra importante motivação para a realização deste estudo: desenvolver uma metodologia para a avaliação não destrutiva por ensaio ultrassônico do efeito *whitening* em corpos de prova de PVDF.

Neste trabalho foi proposta a obtenção de parâmetros do ensaio ultrassônico que possam ser relacionados ao fenômeno *whitening* em amostras de PVDF. Para tanto foram empregadas as técnicas de velocidade sônica, análise de Fourier, momento de segunda ordem e a análise do sinal retroespalhado pelas técnicas de análise R/S e análise de tendências DFA. Para complementar este trabalho foram realizadas medidas de densidade ótica, medidas de densidade pelo método de Arquimedes e análise termogravimétrica. Com as medidas de densidade ótica e densidade pelo método de Arquimedes foi possível identificar e quantificar o efeito *whitening* nas amostras de PVDF. E com o ensaio termogravimetria foi possível analisar a influência dos tipos de fabricantes utilizados na geração do efeito *whitening* nas amostras.

Este texto está estruturado em sete capítulos e anexos. Esses capítulos abordaram a revisão na literatura, metodologia empregada nos ensaios experimentais, discussão dos resultados e conclusões. No capítulo 2 é mostrada a revisão bibliográfica das principais técnicas do ensaio de ultrassom e do processamento do sinal. Ainda neste capítulo são apresentados estudos sobre o efeito *whitening* e o seu principal gerador, fenômeno conhecido como cavitação. No capítulo 3 são apresentados os principais objetivos deste estudo que são divididos em objetivo geral e específicos. No capítulo 4 são detalhadas a confecção das amostras de PVDF, geração do efeito *whitening* nas amostras através do ensaio mecânico de tração, a descrição do ensaio de ultrassom e os seus respectivos processamentos dos sinais. Os resultados da análise de ultrassom, medidas de densidade ótica e técnicas de caracterização polimérica (análise termogravimétrica (TGA) e medidas de densidade pelo método de Arquimedes) são exibidos no capítulo 5. As conclusões obtidas deste estudo são apresentadas no capítulo 6. Para finalizar o escopo do texto encontram-se as sugestões de trabalhos futuros e os anexos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas compostas por unidades de repetição, denominadas meros ou monômeros, que são moléculas unidas por ligações covalentes. A quantidade de meros é determinada pelo grau de polimerização, que defini a quantidade de unidades de repetição das cadeias poliméricas. O grau de polimerização deve ser superior a 750 para que o polímero apresente boa resistência mecânica. Um polímero geralmente tem massa molecular superior a 10000 g /mol [14].

Alguns polímeros apresentam o mesmo tipo de unidade repetitiva ao longo de suas cadeias que são formadas pela união de vários meros idênticos. Tais polímeros recebem a classificação de homopolímero. Cadeias poliméricas compostas por unidades de meros distintas geram um polímero conhecido como copolímero [15].

Segundo CALLISTER [15] os polímeros são denominados em naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais são oriundos da natureza, tais como: borracha, celulose, couro, lã entre outros. Já os polímeros sintéticos são sintetizados pelo homem, mas o monômero pode ser de origem natural.

Com o advento da segunda guerra mundial, houve uma aceleração na produção de alguns polímeros sintéticos, por isso as pesquisas em torno desses materiais cresceram. A sociedade atual utiliza bastantes os materiais polímeros, desde utensílios de higiene pessoal até em unidades de exploração de petróleo.

Os principais polímeros comerciais conhecidos são: PVC (policloreto de vinila), PS (poliestireno), PE (polietileno), poliamida, PP (polipropileno), PC (policarbonato) e o PET (politereftalato de Etileno). Já o PVDF (polifluoreto de vinilideno) é utilizado em aplicações especiais, como na camada estanque de *risers* flexíveis. Neste polímero ocorrem um fenômeno conhecido como branqueamento ou opacidade, que é chamado de efeito *whitening*. Esse efeito foi caracterizado neste estudo por ensaios não destrutivos.

2.2 POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF)

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero cristalino com fração de cristalinidade em torno de 30%. Esse polímero tem uma estrutura química bastante simples, porque o seu monômero é constituído por átomos de carbono, hidrogênio e flúor [1,16]. Na Figura 1 temos apresentado a reação de polimerização do PVDF

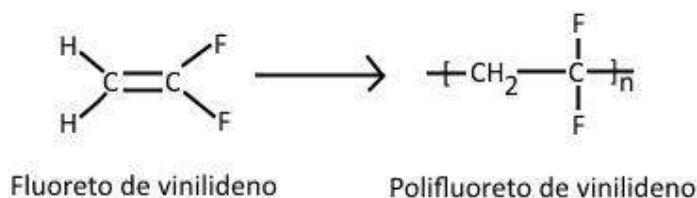


Figura 1 Representação da reação de polimerização do polifluoreto de vinilideno. Adaptado de [1].

A cristalização no PDVF é um dos fatores que garante as suas propriedades. Um polímero cristalizável a partir do estado fundido quando, é resfriado lentamente, sua cristalização inicia-se com a formação de cristais individuais, em seguida os cristais crescem na direção radial, formando os esferulitos. Na Figura 2 (a) temos o exemplo da estrutura de um esferulito, enquanto na Figura 2 (b) é apresentado a organização das cadeias de um esferulito, que são formados por lamelas de material cristalinos unidos por uma fase amorfa. Os esferulitos são de extrema importância na determinação das propriedades dos polímeros, devido ao seu tamanho ou nível de organização [14]. Na Figura 2 (c) encontra-se uma micrografia ótica mostrando os esferulitos.

O PVDF tem uma peculiaridade de apresentar propriedades piezelétricas. O efeito piezelétrico é a capacidade de um material em gerar uma tensão elétrica quando lhe é aplicado uma pressão mecânica [17].

As principais vantagens do PVDF comparado a outros polímeros é apresentar boa resistência a temperaturas elevadas, baixa permeabilidade a líquidos e gases, inerte a radiação ultravioleta e boa resistência a impacto e abrasão. O PVDF apresenta excelente estabilidade dimensional, que garante ao mesmo uma maior versatilidade e facilidade em um processo de usinagem [18,19].

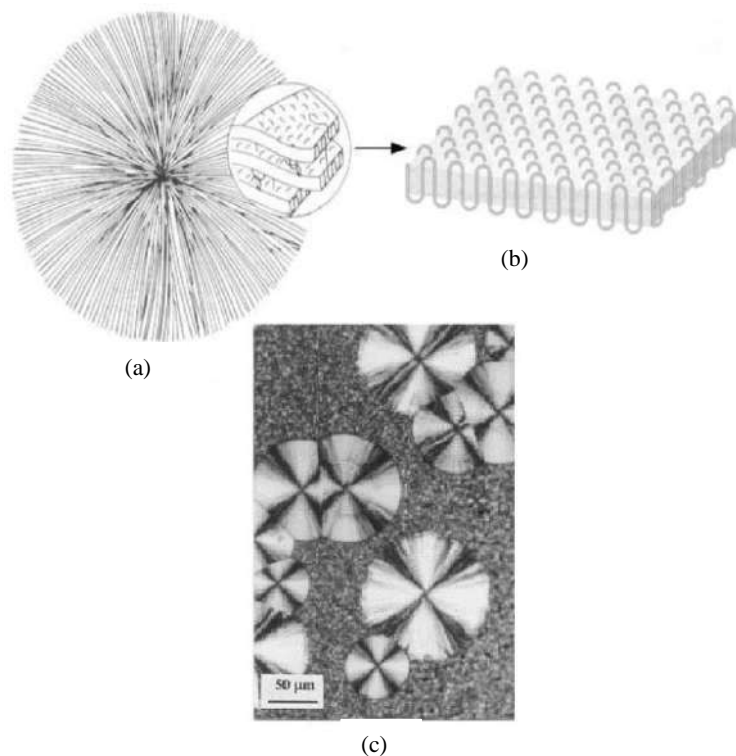


Figura 2 Estrutura de um esferulito. (a) Representação esquemática da estrutura de um esferulito. (b) Representação da organização das cadeias em um esferulito. (c) Micrografia ótica mostrando os esferulitos. Adaptado de [1].

A indústria *offshore* tem utilizado o PVDF em *riser* flexíveis. O *riser* flexível é um duto responsável pelo transporte de fluídos entre um poço de produção de petróleo e a unidade processamento (plataforma, navios-plataformas ou uma unidade em terra). Esse duto é composto por várias camadas de materiais diferentes, onde cada material tem uma função específica. Existe uma camada no *riser* denominada camada estanque, que tende a evitar o vazamento de líquido ou gases. Essa camada é feita de um material polimérico, que geralmente é o PVDF ou poliamida. Na Figura 3 é apresentado um *riser* flexível com destaques para suas camadas.



Figura 3 Imagem de um *riser* flexível. Nesta figura observa-se as diversas camadas que compõe o *riser* flexível. Adaptado de [1].

2.3 EFEITO *WHITENING*

O efeito *whitening* é a ocorrência de regiões opacas em materiais poliméricos. Esse fenômeno é recorrente em diversos polímeros semicristalinos quando sujeitos a um estado de deformação em determinadas taxas de temperatura e tensão [1-6]. Diversos autores atribuem a origem do efeito *whitening* à ocorrência de microcavidades nos materiais poliméricos [1-6].

Nesta seção são relatados estudos que constataram o efeito *whitening* em materiais poliméricos e buscaram possíveis explicações para sua origem.

LAIARINANDRASANA, *et al.* [20] estudaram o comportamento do ensaio mecânico de tração do PVDF em diferentes temperaturas. Os autores observaram que durante o ensaio ocorreu o aparecimento do efeito *whitening* de forma homogênea ao longo dos corpos de prova. Uma das conclusões deste estudo foi que com o decréscimo da temperatura dos ensaios os autores observaram a diminuição do efeito *whitening* na região de estrição, como mostrado na Figura 4.

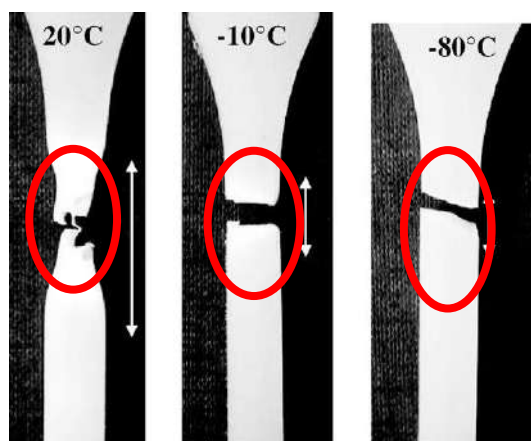


Figura 4 Análise do efeito *whitening* em função da temperatura em amostras de PVDF. Observa-se na região demarcada nas figuras a diminuição do efeito *whitening* com o decréscimo da temperatura. Adaptado de [20].

KUNG, *et al.* [3] estudaram a redução do efeito *whitening* em amostras de polietileno de alto peso molecular, com laminação a frio antes do ensaio mecânico de tração. Com os resultados percebe-se que as forças de compressão causadas pela laminação eliminaram as imperfeições moleculares, o que ocasionou a eliminação do efeito *whitening* em

algumas amostras. Nas amostras com a presença do efeito *whitening* foram realizadas medidas de dureza e densidade, com isso os autores constataram uma redução nestes valores, que podem ter sido ocasionados devido a presença de microvazios.

JAREKI, *et al.* [4] discutiram em seu trabalho que a origem do efeito *whitening* em amostras de polietileno foram devido a vasta formação de microvazios no interior do polímero. Os autores encontraram evidências do efeito *whitening* nas amostras após as mesmas terem sido submetidas a ensaios mecânicos de tração.

CHERRY, *et al.*[5] investigaram o efeito *whitening* e alterações volumétricas devido a deformação plástica em amostras de polietileno de alta densidade. O aparecimento do efeito *whitening* foi analisado simultaneamente com a tensão aplicada ao material e com as alterações volumétricas causadas pela deformação. Na Figura 5 temos ilustrado o dispositivo que realiza simultaneamente o ensaio de tração, mensura a contração lateral e extensão longitudinal do corpo de prova e ainda verifica o aparecimento do efeito *whitening*. Os autores verificaram o efeito *whitening* nas amostras observando a diminuição da intensidade da luz transmitida. Nesse estudo observa-se que o efeito *whitening* nas amostras de polietileno foi verificado com a diminuição da intensidade de luz transmitida nas amostras. Outra observação relatada pelos autores foi de que o efeito *whitening* provavelmente é ocasionado por mudanças na microestrutura ou pela presença de microvazios no polímero.

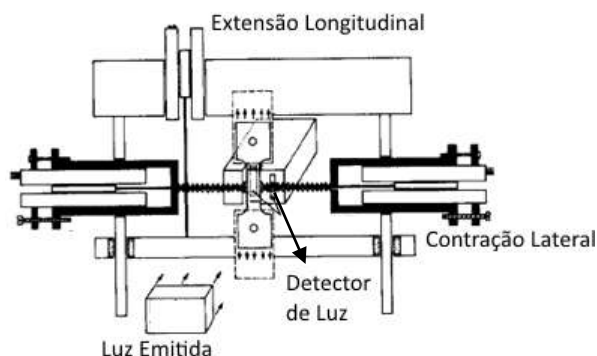


Figura 5 Esquema de realização do ensaio mecânico de tração. Observa-se neste aparato que foi possível medir a contração lateral, extensão longitudinal e o efeito *whitening* simultaneamente nas amostras. Adaptado de [5].

SILVA, M.D.[1] estudou o efeito *whitening* em amostras de PVDF. As amostras sofreram um carregamento mecânico cíclico para gerar o efeito *whitening* de forma controlada. No

estudo foram avaliadas as consequências do efeito *whitening* nas propriedades mecânicas e na microestrutura do material. O autor utilizou difração de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar as mudanças causadas pelo efeito *whitening*. Para analisar a influência do efeito *whitening* nas propriedades mecânicas foram realizados ensaios de tração e microindentação instrumentada. Com os resultados o autor verificou um aumento na cristalinidade e mudanças nas propriedades mecânicas das amostras com a presença do efeito *whitening*.

No estudo de SILVA, M.D. [1] a quantidade do efeito *whitening* nas amostras de PVDF foi observada através da passagem de luz difusa pelos corpos de prova. A presença do efeito *whitening* nas amostras de PVDF ocasiona o espalhamento da luz visível. Esse fato foi responsável pelo aparecimento de regiões opacas nas amostras de PVDF estudadas pelo autor. Na Figura 6 (a) são apresentadas 4 amostras de PVDF do trabalho de SILVA, M.D. [1]. Na imagem temos uma amostra como recebida e as outras 3 amostras que apresentaram o efeito *whitening*. Observando a Figura 6 percebe-se que as amostras com o efeito *whitening* apresentaram-se mais opacas em relação à amostra como recebida. O efeito *whitening* é causado pela formação, crescimento e nucleação de microvazios no interior do polímero, sendo os microvazios os causadores do espalhamento da luz. Na Figura 6 (b) é apresentado uma micrografia de uma amostra que apresenta o efeito *whitening*. Essa imagem foi obtida pelo microscópio eletrônico de varredura. Observa-se na Figura 7 com detalhes a presença das microcavidades, que são os possíveis geradores do efeito *whitening*.

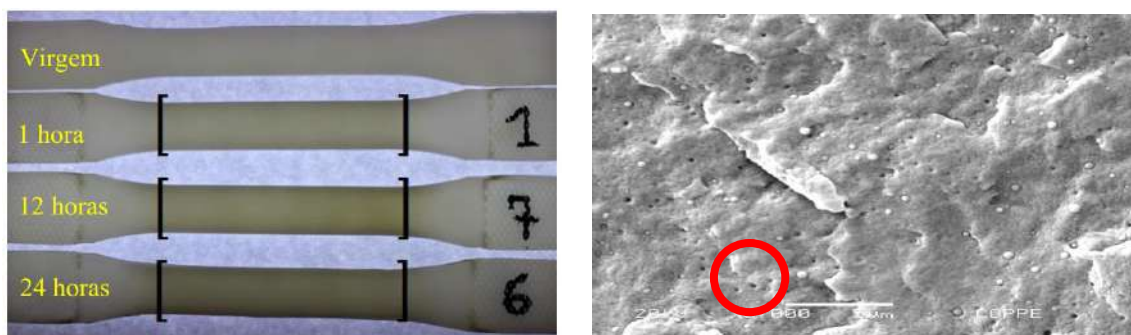


Figura 6 Corpos de prova de PVDF. (a) Nessa imagem observa-se corpos de prova após ensaio de fadiga de 1, 12 e 24 horas. Observa-se a ocorrência de regiões opacas nos corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de fadiga em relação ao corpo de prova virgem (b) Micrografia obtida no microscópio eletrônico de varredura de uma amostra de PVDF com a presença do efeito *whitening*. Nessa imagem observa-se a presença de microvazios que possivelmente são os geradores do efeito *whitening* nas amostras de PVDF. Adaptado de [1].

Investigações do efeito *whitening* por técnicas não destrutivas são reportadas na literatura, porém utilizando técnicas distintas do ensaio de ultrassom. JERJEN, *et al.* 2013 [21] utilizaram imagens radiográficas para detectar o efeito *whitening* em amostras de PVDF. Neste estudo os autores observaram que a análise das imagens radiográficas pode ser utilizada como uma avaliação de produtos de PVDF após o processo de fabricação.

2.3.1 Cavitação

O processo de cavitação é a nucleação e o crescimento de microvazios na estrutura de um polímero [1-6]. Esse fenômeno é fortemente dependente da morfologia e das condições de deformação do polímero, por consequência a cavitação ocasiona alterações nos valores de densidade e das propriedades mecânicas de um material polimérico [1-6]. Como discutido na seção 2.3 existe indícios que o fenômeno da cavitação é um dos responsáveis pelo aparecimento do efeito *whitening*.

CASTAGNET, *et al.* [22] desenvolveram um estudo específico sobre cavitação em amostras de PVDF submetidas a ensaio mecânico de tração. Para avaliar o fenômeno da cavitação os autores utilizaram um método dilatométrico desenvolvido com auxílio de um extensômetro que mede as tensões transversais e axiais nas amostras e um dispositivo que avalia a alteração de volume do material através de um micrômetro com um escaneamento a laser, como mostrado na Figura 7. Os microvazios foram localizados na fase amorfa e no interior dos esferulitos e foram detectados com o ensaio de difração de raios-X de baixo e alto ângulo.

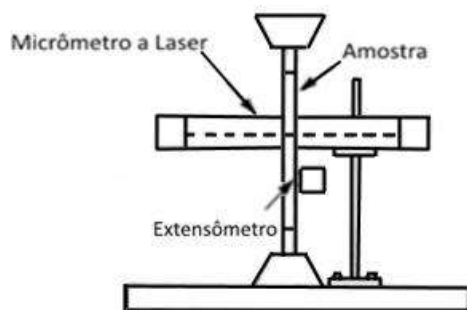


Figura 7 Dispositivo que avalia simultaneamente a tensão aplicada e a deformação e observar o fenômeno da cavitação nas amostras de PVDF. Adaptado de [22].

CASTAGNET, *et al.* [23] confirmaram que a cavitação é o principal gerador do efeito *whitening*. Neste estudo os autores utilizaram técnicas de caracterização de polímeros, dentre elas; calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico mecânica (DMA). Com a análise DMA avaliou-se a evolução da fase amorfa, devido ao fato que os microvazios causadores da cavitação tendem a se encontrar nessa região do polímero.

ZANG, *et al* [24] analisaram a evolução da estrutura lamelar e da cavitação em amostras de poli (ácido L-lático) sob deformação uniaxial em diferentes temperaturas (70°C, 80°C e 90°C). Para avaliar a evolução da estrutura lamelar com o estado de deformação os autores utilizaram difração de raios – X de baixo ângulo e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores observaram que a temperatura do ensaio influenciou no tamanho das cavidades. Na Figura 8 observa-se as micrografias apresentadas pelo autor, onde observa-se que os tamanhos das cavidades diminuíram com o aumento da temperatura do ensaio.

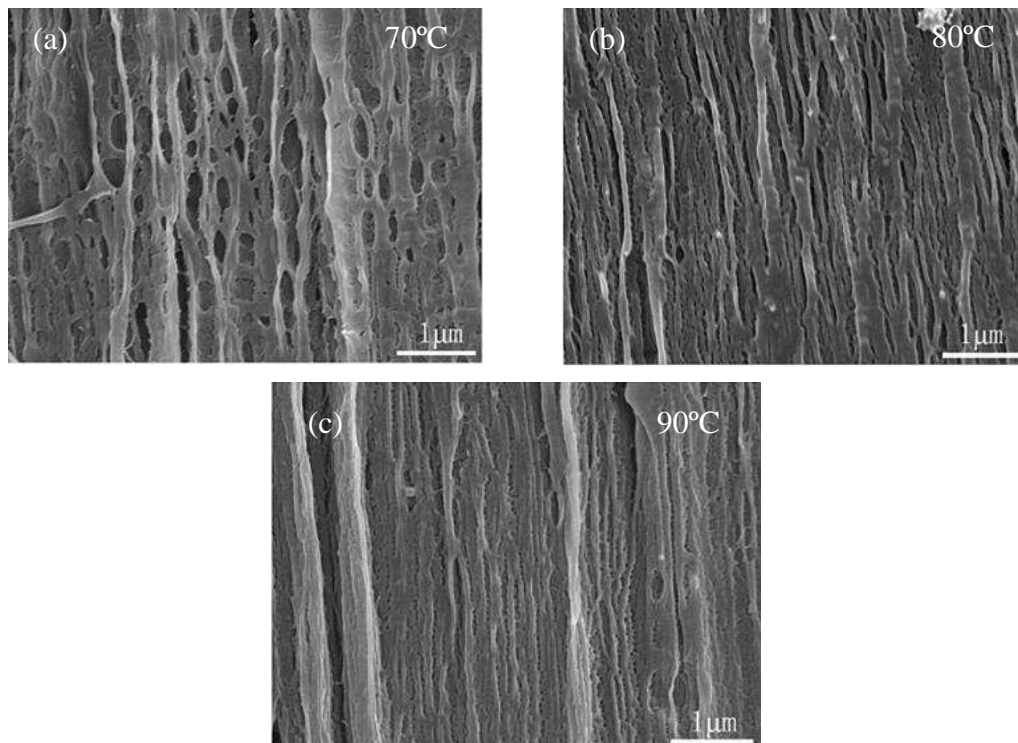


Figura 8 Análise da cavitação em função da temperatura do ensaio mecânico de tração. Observa-se nas imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura a diminuição da quantidade de cavidades em função do aumento da temperatura. Adaptado de [24].

2.4 ULTRASSOM

O ensaio de ultrassom é um método não destrutivo, no qual um feixe sônico é introduzido no material a ser inspecionado, com o intuito de detectar discontinuidades internas e superficiais ou caracterizar o material. Uma onda sônica que se propaga em um metal, ao atingir uma interface que possua impedância acústica distinta em relação ao material a onda será refletida. O percentual de energia refletida depende das propriedades físicas dessa interface [25]. Na Figura 9 temos apresentado um exemplo da incidência e reflexão de um pulso em um material. Nesta figura é apresentado a incidência e reflexão do feixe sônico em um material que contém um defeito circular.

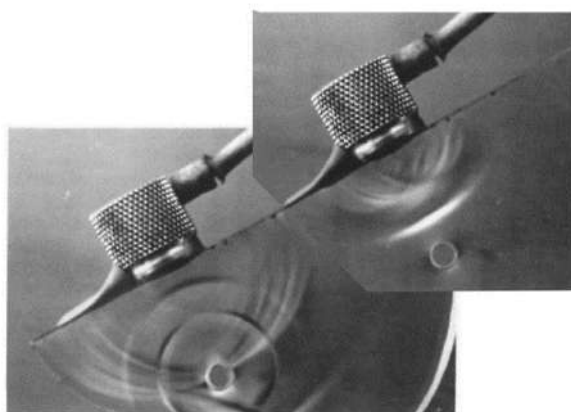


Figura 9 Representação esquemática de um pulso sônico no interior de um material. Detalhe para a incidência e a reflexão do pulso. Adaptado de [26].

Nos materiais metálicos existem discontinuidades que atuam como interface metal-gás, são tais: trincas, rechupes, poros, falta de fusão entre outras, podendo assim serem detectadas pelo ensaio ultrassônico [25]. Esse ensaio também é utilizado para medidas de espessuras e avaliação de corrosão de materiais metálicos [25].

Em estudos mais recentes o ensaio ultrassônico tem sido utilizado para caracterizar os materiais. Em geral os materiais aplicados em engenharia apresentam internamente constituintes que possuem impedância acústica distinta em relação ao meio de propagação da onda. No ensaio ultrassônico podemos analisar esses constituintes de duas formas. A primeira forma foi citada no parágrafo acima, onde o ensaio é utilizado para detectar uma trinca ou medir a espessura de um material, neste caso as heterogeneidades não são objeto de estudo. Na segunda maneira é quando o objetivo da análise é

caracterizar as heterogeneidades ou caracterizar o material através da interação dos elementos constituintes da microestrutura do material com a onda ultrassônica [7,25].

Na caracterização dos materiais utilizando o ensaio ultrassônico são analisadas as mudanças físicas da onda ao passar pelo material. Essas mudanças são investigadas de diversas formas, tais como: velocidade da onda sônica, atenuação sônica, espectro de Fourier do pulso sônico, momento de segunda ordem e análise por geometria fractal. Na literatura existem trabalhos de caracterização de materiais metálicos com o ensaio ultrassônico [7-11], porém a utilização de caracterização ultrassônica em polímeros é escassa.

SANTOS, M.S., *et al.* [8] avaliaram pelo ensaio de ultrassom o desgaste causado pelo óleo na poliamida. As amostras foram obtidas de tubos da camada estanque de *riser* flexíveis. Os autores utilizaram medidas de velocidade da onda sônica e análise espectral de Fourier em sinais obtidos de amostras que foram expostas ao óleo e de amostras como recebidas. Para capturar os sinais foram utilizados dois transdutores de 2 e 4 MHz, com o objetivo de contornar o efeito da atenuação. Frequências baixas tendem a diminuir a atenuação, porém a sensibilidade de detecção de discontinuidades é reduzida. Neste estudo também foram utilizadas análises convencionais de polímeros, tais como: análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA), para verificar as mudanças microestruturais causadas nas amostras. Os autores concluíram que com o ensaio de ultrassom foi possível diferenciar qualitativamente as amostras de poliamida que sofreram algum tipo de desgaste ocasionado pelo óleo das amostras virgens. Com as respostas obtidas pela análise termogravimétrica foi possível acompanhar o grau de desgaste causado pelo óleo nas amostras de poliamida.

YAMAGUCHI *et al* [27] investigaram os efeitos das microcavidades ocorridas no interior de amostras de polipropileno. Os autores utilizaram como ensaios medidas de transmitância da luz, ensaio de ultrassom e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se as mudanças da transmitância e da velocidade sônica das amostras durante o ensaio mecânico de tração. Como respostas os autores perceberam que a ocorrência dos microvazios causados durante o alongamento ocasionam a diminuição da velocidade da onda sônica e da intensidade de luz transmitida. Com a análise das imagens do MEV foi possível confirmar a presença das microcavidades nas amostras. Como conclusão desse

estudo temos que as amostras de polipropileno que apresentaram evidências do efeito *whitening* na região de deformação plástica, visto que a partir dessa região intensificou-se a diminuição da intensidade de luz transmitida. Uma afirmação importante deste estudo é que os microvazios provavelmente foram os geradores do efeito *whitening* nas amostras. Com as respostas obtidas da propagação da onda sônica os autores observaram que os microvazios causaram a atenuação do pulso sônico.

TANAKA *et al.* [28,29] buscaram compreender o comportamento do sinal ultrassônico em amostras de polipropileno e polietileno. Os autores analisaram o comportamento do pulso sônico das amostras na região de deformação plástica. De acordo com estes estudos, a orientação das lamelas, cristalitos e das cadeias amorfas não atuam como espalhadores da onda ultrassônica, porém defeitos microscópicos como microvazios e defeitos cristalinos que são gerados no interior de um material durante o alongamento ocasionam espalhamento da onda sônica, ou seja atuam como barreiras para a propagação do pulso sônico.

2.4.1 Técnicas de Ultrassom.

Os métodos mais adequados de inspeção por ondas ultrassônicas dependem do material e do sistema de emissão e aquisição das ondas sônicas. Existem alguns métodos convencionais aplicados no meio industrial e em práticas acadêmicas. Os três principais métodos são: pulso-eco, transparência e imersão.

Pulso Eco

Neste método são emitidos pulsos de energia sônica, que são introduzidos no material com intervalos de tempo determinados. É utilizado um material acoplante para diminuir a impedância acústica do transdutor com a peça inspecionada. Na Figura 10 temos a representação da reflexão da energia sônica ao encontrar uma trinca, nota-se que uma parte da energia retorna ao transdutor, que transforma essa energia mecânica em energia elétrica registrando - a na tela do osciloscópio [25].

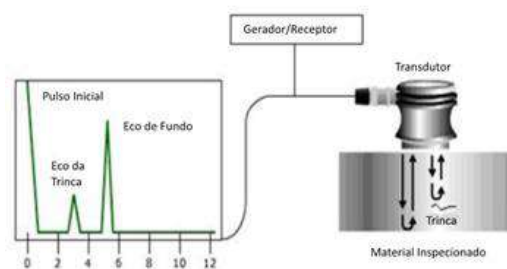


Figura 10 Representação esquemática do ensaio de ultrassom utilizando a técnica pulso-eco. Nessa figura temos exemplificado o que ocorre nesse ensaio quando o material contém uma trinca. Na ocorrência de uma trinca haverá um pulso entre o pulso inicial e o eco de fundo. Adaptado de [30].

Transparência

Neste método utiliza-se dois transdutores posicionados em superfícies opostas da peça a ser inspecionada. Um deles funciona como o emissor e o outro como receptor das ondas sonicas. Se o material inspecionado não apresenta descontinuidades toda a energia sônica emitida é recebida pelo transdutor que atua como receptor, porém na presença de descontinuidades parte ou toda energia sônica é refletida, assim uma parte ou nenhuma energia sônica chega ao receptor. Na Figura 11 temos o exemplo desta técnica, onde no caso A não temos a presença de alguma descontinuidade, portanto o transdutor que funciona com receptor recebe toda energia sônica emitida. No caso B apenas uma parte da energia é recebida devido a presença de uma descontinuidade, por isso o receptor recebe um menor quantidade de energia sônica. Portanto no caso B na tela do aparelho é registrado um pulso de amplitude menor do que o do caso anterior. No caso C nenhuma energia é recebida devido a presença de uma trinca, portanto nada é registrado na tela do osciloscópio [25].

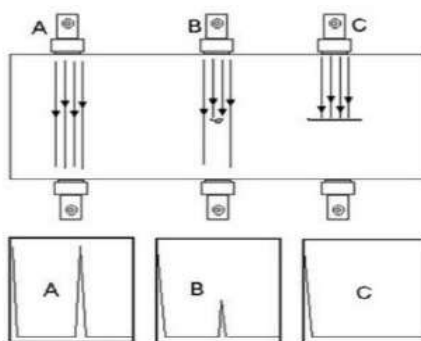


Figura 11 Representação esquemática do ensaio de ultrassom utilizando a técnica por transparência. Nessa figura é apresentado 3 casos do que acontece com o pulso sônico nessa técnica. Adaptado de [25].

Imersão

Neste método não existe o contato do transdutor com a peça a ser inspecionada. A transmissão da onda sonora é feita através de um líquido, que na maioria dos casos é a água. Em muitos casos o transdutor e a peça ficam imersos. O teste por imersão apresenta vantagens em comparação aos outros métodos, tais como: velocidade de inspeção, adaptabilidade para automatização e direcionamento do feixe sônico [25]. Na Figura 12 temos ilustrado a técnica de inspeção por imersão.

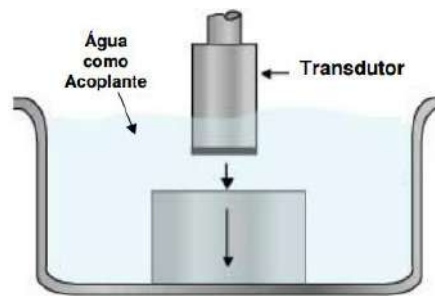


Figura 12 Representação esquemática do ensaio de ultrassom utilizando a técnica por imersão. Nessa figura percebe-se que amostra e transdutor ficam imersos na água. Adaptado de [31].

2.4.2 Propagação das Ondas

O ensaio por ultrassom é realizado com a passagem de ondas mecânicas pelo material. Considerando o material como meio elástico, ou seja, todas as partículas que o compõe estão rigidamente ligadas e a energia da onda faz com que as partículas do meio oscilem transmitindo a sua energia para as partículas adjacentes. Essas partículas podem oscilar em diferentes direções, portanto as ondas sônicas são classificadas de acordo com a direção da oscilação das partículas.

Ondas Longitudinais

Neste tipo de onda a energia sônica é transmitida de modo que as partículas movam-se no mesmo sentido da propagação da onda. As ondas longitudinais são as mais utilizadas na inspeção de materiais.

Ondas Transversais

Neste tipo de onda as partículas movem-se em uma direção perpendicular ao sentido da propagação da onda. As ondas transversais são bastantes utilizadas na inspeção de materiais metálicos. Em um mesmo meio a velocidade de uma onda transversal é aproximadamente metade da velocidade da onda longitudinal.

Na Figura 13 temos a representação da direção da propagação da onda e a movimentação das partículas. Na Figura 13 (b) é mostrado as partículas em posição de repouso, na Figura 13 (a) temos a direção de movimento das partículas no mesmo sentido da direção de propagação da onda, que é uma característica das ondas longitudinais. Na Figura 13 (c) a direção de movimento das partículas é perpendicular a direção de propagação da onda, demonstrando assim uma onda transversal.

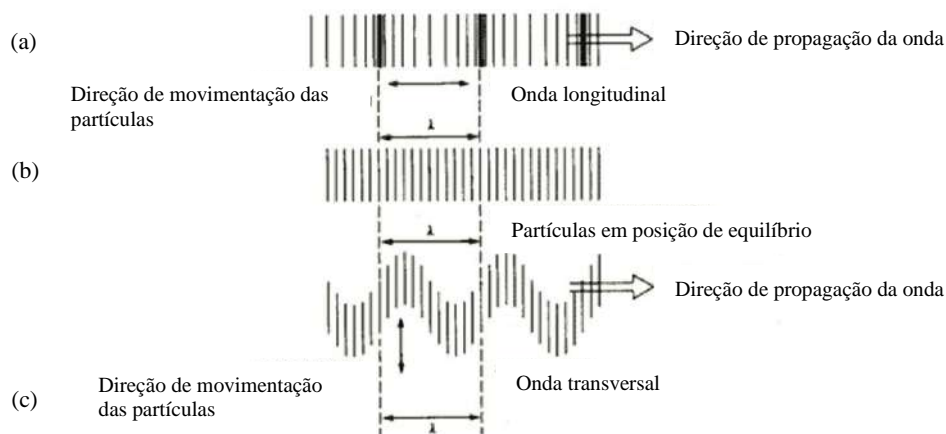


Figura 13 Representação esquemática dos diferentes tipos de ondas sônicas. (a) Onda longitudinal. (b) Partículas em posição de equilíbrio. (c) Onda transversal. Adaptado de [31].

Ondas Superficiais

Este tipo de onda é caracterizada pelo seu movimento entre um corpo sólido e um gás, que geralmente é o ar. Utilizada na detecção de pequenas trincas superficiais e descontinuidades próximas a superfície do material. Essas ondas são fortemente atenuadas, portanto têm um baixo alcance.

2.4.3 Velocidade do Som

A velocidade do som ao propagar-se em um meio é caracterizada pelas propriedades do mesmo, e além disso a velocidade em um meio é totalmente independente da frequência e do comprimento de onda. A velocidade sônica de um material depende da massa específica (ρ), módulos de elasticidade (E) e de rigidez do material (G) e do coeficiente de Poisson (μ) [24]. Nas equações (2.1 e 2.2) são apresentadas duas maneiras de como calcular a velocidade do som em diferentes materiais.

Ondas Longitudinais

$$V_l = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad (2.1)$$

Ondas Transversais

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.2)$$

PALANICHAMY, *et al.*[9] realizaram medidas de velocidade ultrassônica para estimar o tamanho médio de grão de aço AISI 316. Os autores utilizaram a técnica pulso-eco, com ondas transversais e longitudinais. Na estimativa do tamanho de grão pelo método ultrassônico os autores seguiram a seguinte metodologia. Primeiramente determinaram o tamanho de grão das amostras por técnicas metalográficas. Em seguida obtiveram a velocidade sônica de todas as amostras e depois correlacionaram o tamanho de grão das amostras com suas respectivas velocidades sônicas, obtendo assim uma relação entre o tamanho de grão das amostras e suas velocidades. Com os resultados os autores observaram que o tamanho de grão obtido metalograficamente era inversamente proporcional as medidas de velocidade da onda sônica.

BITTENCOURT, *et al.*[10] utilizaram as medidas de velocidade ultrassônica para caracterizar um material metálico submetido a um estado de tensão. Neste trabalho foi desenvolvido uma metodologia para a obtenção do tempo de percurso da onda sônica ao longo da espessura de uma chapa de alumínio submetida a um ensaio de tração. Os autores utilizaram a correlação cruzada para a determinação do tempo de percurso da onda sônica.

Como conclusão os autores perceberam que a técnica de correlação cruzada permite medir o tempo da onda sônica com resolução suficiente para verificar as tensões aplicadas ao material.

O intervalo de tempo decorrido entre dois ecos de um sinal ultrassônico é medido calculando a diferença entre os instantes de ocorrência de dois pontos de referência nos ecos previamente estabelecidos. Geralmente os ecos contêm ruídos de alta frequência, como demonstrado na Figura 14, portanto a escolha dos pontos de referência deixa de ser trivial, o que pode comprometer a medida do tempo. Como alternativa utiliza-se a correlação cruzada que permite medir o tempo entre dois ecos dispensando pontos de referência [10,32]. A correlação cruzada é uma ferramenta que vem sendo bastante empregada para medir o tempo de percurso sônico.

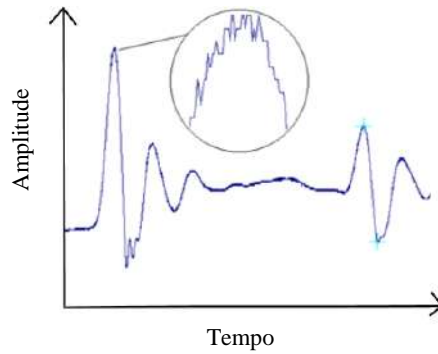


Figura 14 Sinal ultrassônico com dois ecos consecutivos. Detalhe para o ruído de alta frequência em um dos ecos. Os ruídos de alta frequência inviabilizam a escolha de pontos de referências no caso de realizar medidas de tempo entre os dois ecos. Adaptado de [10].

Na Figura 15 é mostrado um exemplo da aplicação da correlação cruzada. Na Figura 15 (a) temos um sinal composto por dois ecos com um atraso temporal de τ , quando a correlação cruzada é aplicada, cada ponto do primeiro eco, representado na Figura 15 (b) é multiplicado e somado a todos os outros pontos do segundo eco, representado na Figura 15 (c). Após esta operação matemática é obtido uma função cuja o valor máximo é o atraso de tempo entre os dois ecos. A função correlação dos dois ecos é representada da Figura 15 (d). A correlação cruzada é uma operação que compara ponto a ponto de dois ecos [10,32]. Na equação (2.3) temos a função de correlação de funções com atraso temporal de τ .

$$r(n) = \frac{1}{L} \sum_{k=0}^{L-1} x(k)y(k + \tau + n) \quad (2.3)$$

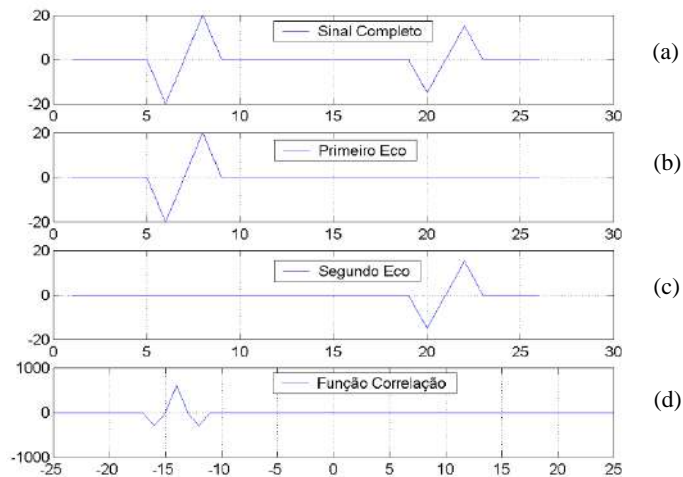


Figura 15 Exemplo da aplicação da correlação cruzada em um sinal com dois ecos. (a) Sinal completo com dois ecos. (b) Representação do primeiro eco. (c) Representação do segundo eco. (d) Função de correlação que foi a função gerada pela comparação ponto a ponto dos dois ecos.

A técnica de correlação cruzada em alguns trabalhos mostrou-se eficiente na obtenção do tempo de percurso sônico [10,32]. Neste estudo a correlação cruzada foi utilizada no sinal ultrassônico capturado das amostras de PVDF. Como resposta da correlação cruzada foram obtidos o tempo de percurso sônico da onda e em seguida foi possível calcular a velocidade sônica das amostras.

2.5 ANÁLISE DE FOURIER.

A série e a integral de Fourier são instrumentos indispensáveis para o tratamento de diversos problemas em matemática, física e engenharia. Em 1807 Fourier publicou um trabalho demonstrando uma técnica de análise da propagação de calor em corpos sólidos em termos de séries trigonométricas [33]. Essa ferramenta permite a representação no domínio da frequência de sinais definidos no domínio do tempo. A análise de Fourier é utilizada em diversos trabalhos de caracterização de materiais por técnicas não destrutivas [8,11].

Série de Fourier

Definimos a série de Fourier como a expansão de uma função contínua em um intervalo finito. Essa expansão é representada por uma soma de senos e cossenos, como apresentado na equação (2.4). Séries simples tais como: $(1, \cos t, \cos 2t, \cos 3t, \dots, \cos nt)$ e $(1, \sin t, \sin 2t, \sin 3t, \dots, \sin nt)$ são exemplos de séries de Fourier. Na equação

(2.4) temos a expressão da série de Fourier para uma função contínua e nas equações (2.5) e (2.6) os termos dessa série.

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{2\pi n t}{T} + b_n \sin \frac{2\pi n t}{T} \right) \quad (2.4)$$

a_0 é o primeiro termo da série. (Termo constante)

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \cos \frac{2\pi n t}{T} dt \quad (2.5)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \sin \frac{2\pi n t}{T} dt \quad (2.6)$$

$n = 1, 2, 3 \dots$

Os termos a_n e b_n são conhecidos como coeficientes da série de Fourier e representam o conteúdo em frequência. A convergência da série de Fourier gera uma função periódica, com período fundamental de T . Como consequência a aplicação da série de Fourier é limitada a funções periódicas ou funções com intervalo definido.

Uma outra forma de representar a série de Fourier é utilizando a formula de Euler ($e^{int} = \cos nt + j \sin nt$), assim a série fica representada como mostrado nas equações (2.7) e (2.8).

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{in\pi t/T} \quad (2.7)$$

Onde:

$$c_n = \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-in\pi t/T} dt \quad (2.8)$$

Na Figura 16 é apresentado a série de Fourier de uma função quadrada. Aumentando a quantidade de termos da série a expansão tende a se aproximar da função original.

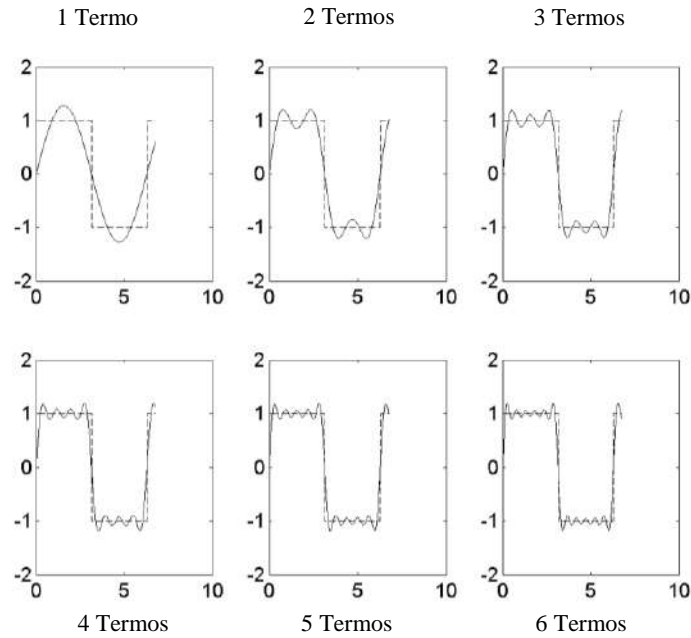


Figura 16 Exemplos da série de Fourier de uma função quadrada. Na figura temos a função quadrada representada pela linha pontilhada e a série de Fourier da função pela linha contínua. A série de Fourier dessa função foi observada com 6 termos. Uma maior quantidade de termos faz com que a serie aproxime-se da função quadrada.

Transformada de Fourier

Uma das limitações da série de Fourier é ser definida apenas para funções periódicas, por isso para as funções não periódicas temos a transformada de Fourier, ou seja, com a transformada de Fourier é possível representar uma função não periódica em domínio das frequências. Considerando uma função não periódica ($f(t)$) é possível construir uma nova função ($f(t)_{T_0}$) fazendo a repetição da função $f(t)$ em intervalos de período T_0 , como mostrado na Figura 17. O período T_0 é feito de modo a ser grande o suficiente para evitar a sobreposição dos pulsos.

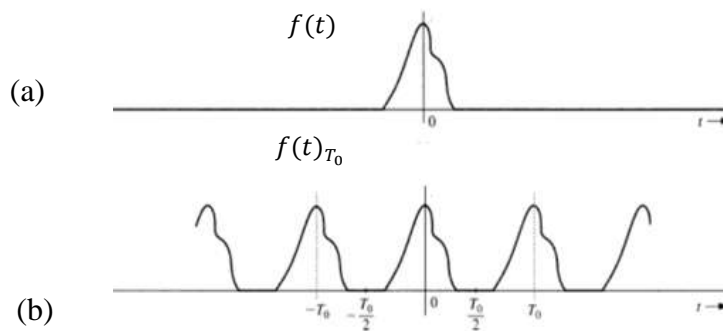


Figura 17 Exemplo da sobreposição de um pulso de uma função não periódica. (a) Função Original ($f(t)$). (b) Função reconstruída ($f(t)_{T_0}$). Adaptado de [33].

Fazendo $T_0 \rightarrow \infty$ o limite da função reconstruída $(f(t)_{T_0})$ tende a função original $(f(t))$. Nas equações (2.9) e (2.10) a função $f(t)_{T_0}$ é representada em termos da série de Fourier.

$$f(t)_{T_0} = \sum_{-\infty}^{+\infty} D_n e^{in\pi t/T} \quad (2.9)$$

$$D_n = \frac{1}{2T_0} \int_{-T_0/2}^{T_0/2} f(t) e^{-in\pi t/T} dt \quad (2.10)$$

Nota-se que ao integrar a função $f(t)_{T_0}$ no intervalo $(\frac{-T_0}{2}, \frac{T_0}{2})$ é o mesmo que integrar a função $f(t)$ no intervalo $(-\infty, +\infty)$, logo quando T_0 tende ao infinito, D_n tende a se torna uma função continua da forma das equações (2.11) e (2.12).

$$X(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i2\pi f t} dt \quad (2.11)$$

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f) e^{i2\pi f t} dt \quad (2.12)$$

Onde a equação (2.11) representa a transformada de Fourier e a equação (2.12) representa a transformada inversa de Fourier. A transformada de Fourier é uma função complexa que dela retira-se o módulo e o ângulo de fase. O módulo da transformada é conhecido como o espectro do sinal no domínio das frequências. Na Figura 18 temos demonstrado um exemplo da transformada de Fourier de um sinal. Na Figura 18 (a) é apresentado um sinal no domínio do tempo e na Figura 18 (b) temos o espectro desse sinal no domínio das frequências. Observa-se na Figura 18 que a transformada de Fourier possibilita uma melhor interpretação desse sinal, ou seja, para alguns sinais é possível obter respostas de suas características através de uma representação do mesmo no domínio das frequências.

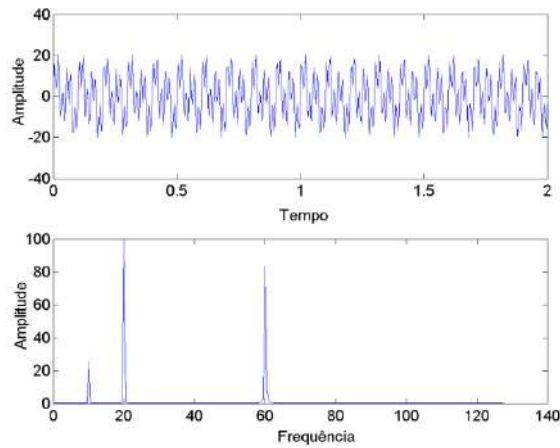


Figura 18 Exemplo da transformada de Fourier de um determinado sinal. Nessa figura temos apresentado o sinal no domínio do tempo e da frequência.

2.6 SINAL ULTRASSÔNICO RETROESPALHADO

O sinal ultrassônico retroespalhado é originado pelo espalhamento da onda sônica ao transcorrer um material. Diversas heterogeneidades dentro de um material podem atuar como espalhadores da onda sônica. Na Figura 19 (a) temos exemplificado esse espalhadores e na Figura 19 (b) um exemplo de um sinal ultrassônico retroespalhado. Caracterizar o sinal retroespalhado tem suas devidas vantagens, uma delas é que esse sinal indica respostas ao longo da propagação da onda, ou seja, respostas da interação da onda ao longo do material. Outra vantagem em caracterizar o sinal ultrassônico retroespalhado é a não necessidade de se ter o sinal por completo, o que proporciona a inspeção de materiais de grande espessura ou que não possuam superfícies paralelas.

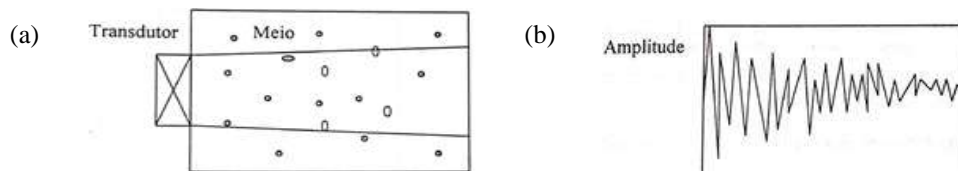


Figura 19 Representação esquemática de um sinal ultrassônico retroespalhado (a) Exemplo dos espalhadores do sinal. (b) Exemplo de um sinal ultrassônico retroespalhado. Esse sinal tem características aleatórias. Adaptado de [7].

O sinal ultrassônico retroespalhado no domínio do tempo fornece informações sobre o material inspecionado e sua análise é importante na caracterização de materiais por métodos ultrassônicos. Uma das formas de obter repostas do sinal retroespalhado é calculando o momento de segunda ordem. O momento de segunda ordem é uma

ferramenta matemática que possibilita avaliar o comportamento do sinal em uma determinada faixa de frequências do seu espectro de Fourier. Na equação (2.13) temos apresentado a fórmula para calcular o momento de segunda ordem de um sinal.

$$M = \sum_{j=0}^{N/2} N_j^* j^2 \quad (2.13)$$

De acordo com a equação (2.13) N_j^* é o espectro de Fourier do sinal ultrassônico retroespalhado normalizado. Na normalização do espectro primeiro é eliminado a componente “dc” do sinal, logo depois é realizada a subtração de cada componente do sinal por sua média. Em seguida é aplicado a transformada discreta de Fourier no sinal retroespalhado, porém a transformada apresenta números complexos e o intuito do momento de segunda ordem é observar as componentes do sinal em uma distribuição de frequências e não os seus valores absolutos para cada frequência, portanto é realizado a normalização pela área dos espectros, dado pela equação (2.14).

$$N_j^* = \frac{|N_j|}{\sum_{k=0}^{N/2} N_k} \quad (2.14)$$

Onde N_j^* é o espectro normalizado. Para maior conveniência da análise dos resultados utiliza-se o momento de segunda ordem na forma inversa.

KRUGER, *et al.*[11] utilizaram análise espectral ultrassônica para avaliar fissuras produzidas por hidrogênio em amostras de aço ASTM A516 gr 60 expostas a um ambiente com H₂S. Neste trabalho os autores utilizaram o momento de segunda ordem para caracterizar os ecos e o sinal ultrassônico retroespalhado. Os resultados do momento de segunda ordem conseguiram distinguir as amostras expostas a um ambiente com a presença de H₂S das amostras não expostas. As repostas obtidas através das análises não destrutivas foram comparados com a análise metalográfica das amostras.

2.7 ANÁLISE DE FLUTUAÇÕES EM SÉRIES TEMPORAIS

A Geometria fractal tem sido utilizada em diversos estudos [12,13,35,36,38-45]. Nesta seção é discutido o seu fundamento teórico e tipos de aplicação da geometria fractal,

também é mostrado estudos que utilizaram a geometria fractal para caracterizar materiais por ensaio ultrassônico.

2.7.1 Fundamentos da Geometria Fractal

A maneira mais simplificada de definir um fractal é a de um objeto que apresenta auto-similaridade sob diferentes graus de ampliação, ou seja, cada pequena parte do objeto quando ampliada repete a estrutura global. Na Figura 20 temos um exemplo de um fractal, a função de *Weierstrass*. Ampliando uma pequena fração dessa função observa-se que essa parte reproduz exatamente a função global. Na Figura 20 (a) temos a função completa e na Figura 20 (b) temos uma ampliação de uma parte da função, onde essa porção é uma repetição da função geral. Uma das características da função de *Weierstrass* é ser uma função contínua que não é diferenciável em nenhum ponto do seu domínio.

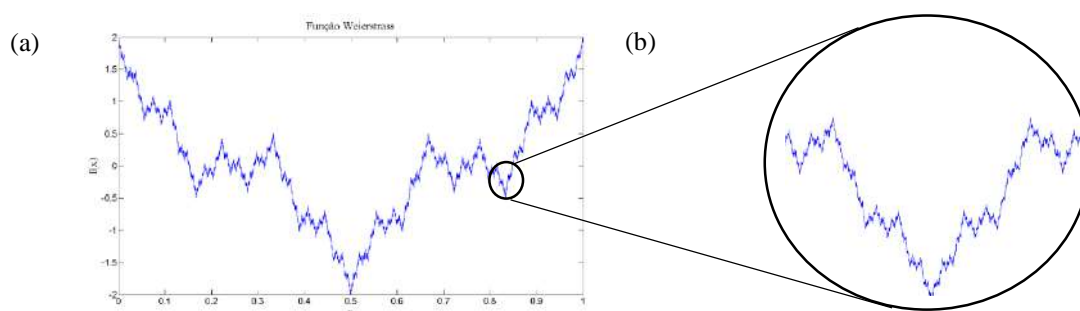


Figura 20 Exemplo de um fractal. Nesta figura temos apresentado a função de *Weierstrass*. (a) A função em um intervalo determinado. (b) Ampliação de uma pequena parcela da função neste intervalo determinado.

Tendo visto a dificuldade de descrever certos objetos com a geometria euclidiana, *Mandelbrot* propôs os fractais e a geometria fractal para explicar objetos reais tais como: árvores, raios, litorais, nuvens, entre outros. Os objetos fractais possuem sua própria dimensão, que é conhecida como *dimensão fractal*. Essa dimensão é geralmente um valor não inteiro maior que sua dimensão topológica e menor do que a sua dimensão euclidiana [34].

Os fractais são classificados de acordo com sua auto-similaridade. Um objeto fractal com sua auto-similaridade exata é denominado de fractal regular. Temos um exemplo de um fractal regular na Figura 21 (a), devido ao fato desse fractal apresentar exatidão na sua auto-similaridade. Já o fractal que contém um elemento randômico, ou seja, cada pequeno

segmento tem as mesmas propriedades estatísticas como o todo, são chamados de fractais randômicos. Na Figura 21 (b) temos um exemplo de um fractal randômico [34].

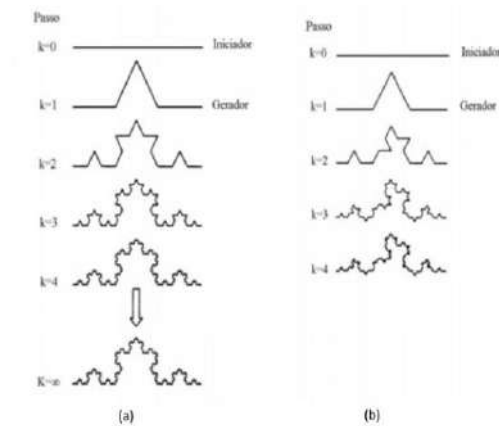


Figura 21 Curva Triádica de Koch. (a) Curva com características regulares. (b) Curva com características randômica. Adaptado de [34].

2.7.2 Dimensão Fractal

A geometria convencional não é capaz de determinar a dimensão de certos objetos encontrados na natureza. Alguns objetos não são bem explicados com a geometria euclidiana, por isso surgiu um questionamento de como determinar a dimensão de tais objetos. A geometria convencional admite valores inteiros para a dimensão de um objeto, porém curvas e objetos irregulares não tem sua dimensão bem definida na geometria convencional. Para contornar esse problema foi desenvolvido o conceito da dimensão fractal, que assume valores fracionários a dimensão de objetos considerados irregulares.

A dimensão fractal também pode ser definida com a medida de complexidade dos objetos, ou seja, a dimensão fractal indica por exemplo a medida de rugosidade de uma superfície efetiva de contato entre o objeto e o seu meio [34].

Um exemplo de objeto fractal é a curva triádica de Koch que é apresentada na Figura 21. A curva triádica é um exemplo de um objeto fractal que não pode ser descrito pela geometria euclidiana, porém sem entrar em maiores detalhes matemáticos podemos afirmar que a dimensão fractal da curva de Koch é 1,2618...[35].

2.7.3 Método do Intervalo Re-escalado de Hurst – Análise de Hurst - R/S.

Muitas observações da natureza são expressadas em séries temporais, ou seja, um conjunto de eventos no tempo. O registro de um fenômeno em função do tempo pode ser analisado pelo método do intervalo re-escalado de *Hurst* que é caracterizado pelo coeficiente de *Hurst* (H) [36]. A dimensão fractal (D) de um fenômeno temporal se relaciona com o coeficiente de *Hurst* (H) de acordo com a equação (2.15).

$$D = 2 - H \quad (2.15)$$

Hurst buscou modelar o nível do rio Nilo visando analisar o armazenamento de água, com o objetivo de encontrar um reservatório perfeito. Os resultados destes estudos foi a criação de uma metodologia estatística (conhecida como análise R/S) para distinguir a aleatoriedade da não aleatoriedade e sistemas para identificar a persistência de tendências [34]. Considerando uma serie temporal discreta $\{x(1), x(2), x(3), \dots, x(t)\}$ de um fenômeno natural em um intervalo de tempo, assim sendo seu valor médio sobre um intervalo τ , que é representado na equação (2.16).

$$\langle x \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \sum_{t=1}^{\tau} x(t) \quad (2.16)$$

Definindo $X(t, \tau)$ como o desvio cumulativo de $x(t)$ em relação à media $\langle x \rangle_\tau$ temos que:

$$X(t, \tau) = \sum_{u=1}^{\tau} \{x(u) - \langle x \rangle_\tau\} \quad (2.17)$$

Calculando o R , que é a diferença entre os valores máximo e mínimo de $X(t, \tau)$ no intervalo de τ dado por:

$$R(\tau) = \max X(t, \tau) - \min X(t, \tau) \quad (2.18)$$

Onde: $1 \leq t \leq \tau$

Considerando S como o desvio padrão no intervalo:

$$S = \sqrt{\frac{1}{\tau} \sum_{t=1}^{\tau} \{x(t) - \langle x \rangle_t\}^2} \quad (2.19)$$

Hurst observou que a relação $\frac{R}{S}$ é muito bem descrita para vários fenômenos naturais, de acordo com a equação:

$$\frac{R}{S} = (c\tau)^H \quad (2.20)$$

Onde H é o expoente de *Hurst*. Em processos estatisticamente independentes com variação finita a relação $\frac{R}{S}$ é assintoticamente proporcional a $\tau^{1/2}$ [12,37], portanto a relação matemática é dada por:

$$\frac{R}{S} = \left(\frac{\pi\tau}{2}\right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Da equação (2.21) temos:

$$\log_{10} \frac{R}{S} = H \log_{10} \tau + H \log_{10} c \quad (2.22)$$

Traçando o gráfico de $\log_{10} \frac{R}{S}$ em função do $\log_{10} \tau$ e realizando o ajuste linear desses dados obtemos uma reta cujo coeficiente angular é o expoente de *Hurst* (H). O valor de H que está delimitado entre 0 e 1.

De posse do valor do coeficiente de *Hurst* é possível classificar a tendência de um sinal temporal ou um conjunto de dados. Segundo FEDER [37] um conjunto de dados que aponta $0,5 < H \leq 1$ é caracterizado como persistente e se o valor de H estiver compreendido entre $0 < H < 0,5$ esses dados são denominados de antipersistente [11,38,41]. No parágrafo seguinte é apresentado um exemplo com mais detalhes das definições de persistente e antipersistente.

Considerando um conjunto de dados com as temperaturas de uma certa localidade no período de uma década. Realizando a análise de *Hurst* nesses dados é possível afirmar a tendência da temperatura nos anos seguintes, ou seja, se em um determinado ano a temperatura sofrer uma variação é possível com a análise R/S expressar a tendência da temperatura dos anos seguintes. Na Tabela 1 temos apresentado os possíveis comportamentos do conjunto de dados obtidos com as respostas análise de *Hurst*. Nessa tabela tem a ocorrência de alguma variação ocasionada na variável temperatura e a tendência do que ocorrerá no futuro com os valores de temperatura desta determinada localidade.

Tabela 1 Exemplo dos conceitos de antipersistente e persistente. Nessa tabela temos apresentado a tendência de um conjunto de dados de temperatura a partir da sua classificação como persistente ou antipersistente.

Comportamento dos Dados	Variação da Temperatura	Tendência da Temperatura
Persistente	Aumento	Tendência de crescimento dos valores de temperatura.
	Diminui	Tendência de decrescimento dos valores de temperatura.
Antipersistente	Aumento	Tendência de decrescimento dos valores de temperatura.
	Diminui	Tendência de crescimento dos valores de temperatura.

BARAT [13] utilizou a análise de *Hurst* para caracterizar o sinal ultrassônico retroespalhado de dois diferentes materiais policristalinos (alumínio e cobre). No domínio do tempo o autor percebeu que o sinal ultrassônico retroespalhado das amostras mostravam-se irregulares, porém com a análise fractal foi possível caracterizar esses sinais. O autor observou que o sinal ultrassônico retroespalhado das amostras apresentaram comportamentos distintos. O sinal da amostra de alumínio apresentou comportamento antipersistente e o sinal da amostra de cobre teve comportamento persistente

2.7.4 Análise de Flutuações - DFA

A análise DFA (*Dentreded fluctutation analysis*) é um método de análise de escala usado para estimar expoentes de correlação de longo alcance de séries temporais. Muitas séries apresentam tendências, que são facilmente identificadas com o uso do DFA [39-41]. Uma

das vantagens do DFA em relação a outros métodos é permitir a detecção de correlações de longo alcance incorporados em séries temporais aparentemente não estacionárias [40,41].

O método de DFA é utilizado como método de análise de correlação de longo alcance em muitos campos de pesquisa tais como: economia [42,43], meteorologia [44,45], flutuações de temperatura do clima [45]. Este método fornece um parâmetro quantitativo simples, que é um expoente de escala α , que serve para quantificar as propriedades de correlação de uma série, ou identificar os diferentes estados de uma mesma série de acordo com os seus diferentes comportamentos de escala [39-41].

Para realizar o método DFA em uma serie temporal $u = \{u_1, u_2, u_3, \dots, u_N\}$ primeiro calcula-se a integral da série temporal de u , definido por:

$$y(i) = \sum_{j=1}^i [u(j) - \langle u \rangle] \quad (2.25)$$

Onde $\langle u \rangle$ é a média temporal da serie u

$$\langle u \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N u(j) \quad (2.26)$$

Em seguida a integral da série temporal $y(i)$ é dividida em intervalos de tamanhos iguais τ não sobrepostos e em cada intervalo é utilizado uma função polinomial $y(i)_{fit}$ de ordem l que realiza o ajuste dos dados. Essa função é chamada de função de tendência local. O tamanho da ordem l determina o tipo de ajuste realizado nesse intervalo. Na Tabela 2 temos mostrado os diferentes tamanhos de ordem l das funções de ajustes de dados de um intervalo e como são denominados essas funções [11,39-41].

Tabela 2 Exemplo da denominação da função de ajuste de dados de um determinado intervalo na realização de uma análise DFA.

Tamanho de ordem l	Denominação da Função
Função linear	DFA-1
Função polinomial de segunda ordem	DFA-2
Função polinomial de terceira ordem	DFA-3
Função polinomial de k-ésima ordem	DFA-k

Em seguida realiza-se a subtração da integral da série temporal $y(i)$ pela função de tendência local $y(i)_{fit}$ de cada intervalo τ , portanto obtém-se a função de flutuação retificada $Y(i)$, que está representada na equação (2.27).

$$Y(i)_\tau = y(i) - y(i)_{fit} \quad (2.27)$$

Para cada intervalo τ , calcula-se a raiz quadrática média da função de flutuação:

$$F(\tau) = \sqrt{\frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^{\tau} [Y(i)_\tau]^2} \quad (2.28)$$

O cálculo acima é repetido para diferentes tamanhos de escala proporcionando uma relação entre $F(\tau)$ e τ , dado por:

$$F(\tau) \sim \tau^\alpha \quad (2.29)$$

A flutuação de um conjunto de dados é caracterizada pelo expoente de escala α , que é conhecido como coeficiente de correlação. Assim como o coeficiente de *Hurst* o coeficiente α aponta a tendência de uma sequência de dados [39-41]. Com o α é possível classificar um conjunto de dados em persistente ou antipersistente. Na Tabela 1 é exemplificado a classificação e as possíveis tendências de um conjunto de dados a partir do coeficiente de *Hurst*. Na Tabela 1 é mostrado a tendência futura de um conjunto de dados no caso de alguma mudança significativa na variável estudada. Nessa tabela a tendência dos dados depende basicamente de sua classificação (persistente ou antipersistente). Na Tabela 3 é exibido a classificação de um conjunto de dados a partir dos valores do coeficiente α .

Tabela 3 Exemplos da classificação de um conjunto de dados a partir dos valores de α

Valores de α	Classificação dos Dados
$0 < \alpha < 0,5$	Antipersistente
$0,5 < \alpha < 1$	Persistente
$\alpha = 0,5$	Aleatório

Na Figura 22 temos um exemplo da análise fractal de um sinal ultrassônico retroespalhado. Nessa Figura é apresentado o resultado das análises R/S e DFA de um sinal ultrassônico retroespalhado de uma amostra de PVDF.

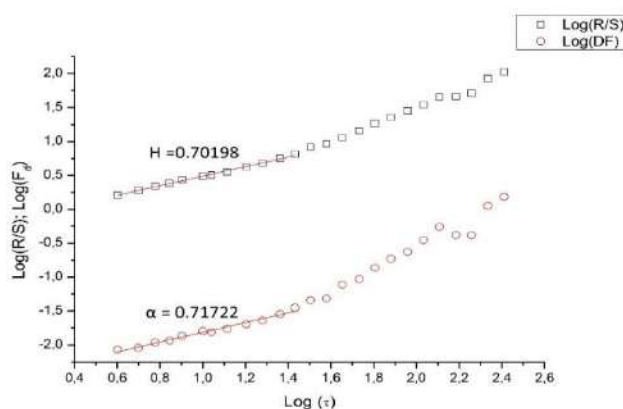


Figura 22 Exemplo das análises R/S e DFA de um sinal ultrassônico retroespalhado de uma amostra de PVDF. Nessa figura apresenta-se os coeficientes de tendências obtidos com as duas análises. O coeficiente H é oriundo da análise de Hurst e o coeficiente α da análise DFA.

MOURA, *et al* [12] utilizaram a análise do intervalo re-escalado de *Hurst* e *dentrend fluctation analys* – (DFA) para caracterizar o sinal ultrassônico retroespalhado de 3 diferentes amostras de ferro fundido. Nesse trabalho foram utilizadas amostras de ferro fundido com microestrutura lamelar, esferoidal e vermicular. Com os resultados da análises de *Hurst* e DFA os autores observaram que o sinal ultrassônico retroespalhado das amostras apresentavam duas escalas de tempo diferentes. Na Figura 23 é apresentado os gráficos da análises realizadas no sinal das 3 amostras. Observando a figura percebe-se duas escalas temporais no sinal que foram denominadas região de escala fina e região de grande escala. A ocorrência da diferença das escalas está associada a microestrutura das amostras. A região de escala fina foi associada a grafita e a região de grande escala com a distribuição global da microestrutura das amostras. Os autores concluíram que os sinais retroespalhado das amostras (vermicular e esferoidais) foram caracterizadas com antipersistente na região de escala fina e persistente na região de grande escala e os sinais

provenientes das amostras lamelares foram denominados de persistentes na região de escala fina e antipersistente na região de grande escala.

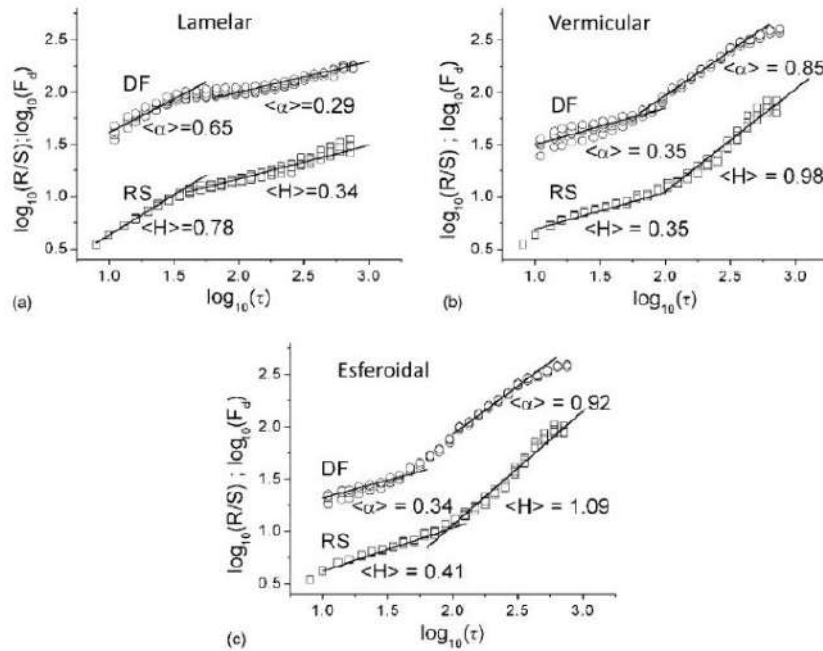


Figura 23 Análise R/S e DFA do sinal ultrassônico retroespalhado de 3 amostras distintas de ferro fundidos. Na figura observa-se a ocorrência de duas regiões de escalas temporais que caracterizaram os materiais de diferentes maneiras. Adaptado de [12].

2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho aborda a utilização do ensaio ultrassônico na caracterização do efeito *whitening* em amostras de PVDF, visto que na caracterização desse efeito é utilizado técnicas convencionais de caracterização de materiais poliméricos [1-6,20].

A nucleação e o crescimento de microvazios na estrutura de um polímero é umas das principais causas da ocorrência do efeito *whitening*. Os microvazios são formados geralmente em polímeros semicristalinos quando submetidos a um estado de deformação [1-6]. TANAKA, *et al.* [28,29] observaram que essas microcavidades causam espalhamento da onda sônica, consequentemente a onda ultrassônica sofre alterações ao passar por um material com a presença de microvazios. Essas mudanças ocasionadas na onda sônica foram analisadas nesse estudo através das seguintes técnicas: medidas de velocidade da onda sônica, análise de Fourier e momento de segunda ordem e análises R/S e DFA do sinal ultrassônico retroespalhado.

Segundo SANTOS, M.S., *et al.* [8] é possível observar mudanças ocasionadas em um polímero através de medidas de velocidade sônica, portanto nesse estudo foram realizadas essas medidas com o intuito de observar o efeito das microcavidades (gerador do efeito *whitening*) no pulso sônico proveniente das amostras de PVDF. De acordo com KRUGER, *et al.* [11] o momento de segunda ordem é uma ferramenta que possibilita avaliar o espectro de Fourier do sinal ultrassônico em uma determinada faixa de frequências, portanto com o momento de segunda ordem é possível analisar o espalhamento da onda sônica. Por isso nesse trabalho foi utilizado o momento de segunda ordem para estudar o espalhamento causado pelas microcavidades que ocorreram nas amostras de PVDF com a presença do efeito *whitening*. As análises R/S e DFA foram empregadas na análise do sinal ultrassônico retroespalhado das amostras de PVDF, visto que no trabalho de MOURA, *et al.* [12] essas análises mostram-se capazes de caracterizar esse sinal.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter parâmetros do ensaio não destrutivo ultrassônico que possam ser correlacionados ao fenômeno *whitening* em amostras de PVDF.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Examinar a possibilidade de caracterizar o efeito *whitening* em amostras de PVDF por ensaio não destrutivo ultrassônico.
- Investigar a possibilidade de gerar o efeito *whitening* em amostras de PVDF por ensaio mecânico de tração.
- Analisar a influência de dois tipos diferentes de fabricantes de PVDF na geração do efeito *whitening*.
- Observar a influência do tipo de resfriamento ocasionado no processo de fabricação do material polimérico na geração do efeito *whitening*.
- Averiguar evidências do efeito *whitening* utilizando análise visual e medidas de densidade ótica.
- Examinar a capacidade de técnicas de processamento do sinal ultrassônico tais como: medidas de velocidade sônica, transformada de Fourier, momento de segunda ordem e análise fractal em caracterizar o efeito *whitening*.
- Verificar pela técnica de densidade (princípio de Arquimedes) evidências do efeito *whitening* em amostras de PVDF.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o polímero poli (fluoreto) de vinilideno (PVDF), que é comumente empregado na camada estanque de *risers* flexíveis. Na fabricação dos corpos de prova foram utilizados dois diferentes tipos de polímeros de PVDF, denominados de fabricante A e fabricante B. Os polímeros por eles fabricados apresentam composições químicas diferentes. A principal diferença na composição química desses dois polímeros é a presença de um plastificante na composição química do polímero oriundo do fabricante A. Ambos os fabricantes fornecem o PVDF em forma de *pellets*, como demonstrado na Figura 24. Os *pellets* de PVDF foram disponibilizados pelo Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) COPPE/POLI/UFRJ.



Figura 24 Imagem de *pellets* de PVDF semelhantes aos utilizados neste trabalho. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de *pellets* oriundos de dois diferentes fabricantes.

4.1.2 Processamento do PVDF

Na produção de menor escala de corpos de prova de PVDF é adequado escolher a moldagem por compressão, pelo fato de ser um processo rápido e fácil de se conduzir quando comparado a moldagem por extrusão [46].

Para realizar a moldagem por compressão as seguintes etapas devem ser seguidas. Primeiro o molde é preenchimento com o material a ser processado, que pode estar na forma de *pellets*, pó, dentre outras. Em seguida o molde é colocado entre duas placas metálicas de uma prensa hidráulica, que se encontra a uma pressão e temperatura pré-estabelecidas, onde tais variáveis dependem do material a ser moldado. Depois é iniciado a prensagem que ocorre de forma que as placas metálicas da prensa coincidam suavemente uma contra a outra, ocasionando a compressão do molde. Para finalizar a moldagem é realizado o aumento progressivo da pressão até um valor máximo, consequentemente o material plástico torna-se viscoso e se ajuste à forma do molde [46].

No presente estudo o PVDF foi processado em um molde de aço inox com dimensões de (170x170x3 mm), como mostrado na Figura 25 (a). O molde tem capacidade de produzir cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D-638 [47]. O processamento do material foi realizado no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) COPPE/POLI/UFRJ.

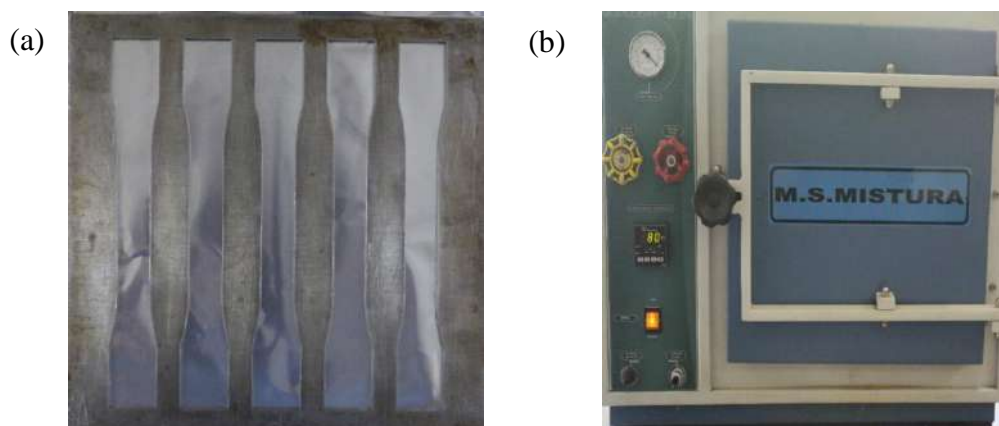


Figura 25 Equipamentos utilizados na fabricação dos corpos de prova de PVDF que foram utilizados neste trabalho. (a) Molde utilizado na confecção dos corpos de prova. (b) Estufa a vácuo Marconi MA030 utilizada antes da prensagem.

Antes do início da moldagem por compressão o conjunto (*pellets* + molde) foi colocado em uma estufa a vácuo Marconi MA030 a 150 °C durante 10 minutos sob vácuo de 200mmHg. O conjunto foi envolvido com papel alumínio para evitar possíveis perdas de calor. A estufa a vácuo que foi utilizada antes da confecção das amostras de PVDF é apresentada na Figura 25 (b).

Na moldagem por compressão foi utilizado uma prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A com capacidade de 15 toneladas, como mostrada na Figura 26 (a). A prensa é dotada de um sistema de aquecimento resistivo com temperatura máxima de 400°C. Esse sistema de aquecimento encontra-se nas placas retangulares que são de aço inoxidável.

A moldagem por compressão teve seu início quando o conjunto (*pellets* + molde) foi retirado da estufa a vácuo (Figura 25 (b)) e em seguida encaixado entre as placas retangulares da prensa hidráulica MARCONI, apresentada na Figura 26 (a). Em seguida foi realizada a prensagem de todo o conjunto a uma temperatura constante de 220°C. Durante a realização da moldagem foi realizada a etapa de degasagem (processo para evitar o aprisionamento de gases, ou umidade nos corpos de prova), que consiste em aliviar a carga aplicada durante um curto período de tempo e em seguida elevar a carga até o valor de 6 ton. Após as degasagem, todo conjunto permaneceu sobre tensão máxima durante 10 min e a uma temperatura de 220°C.

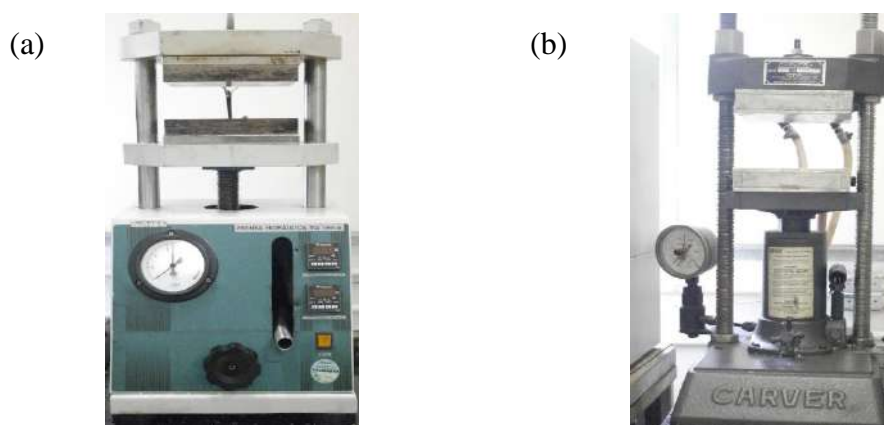


Figura 26 Pressas hidráulicas utilizadas no processamento dos corpos de prova. (a) Prensa Marconi MA 098/A. (b) Prensa Carver C/N/S 41000-915.

Adotou-se neste estudo 4 rotas de confecção dos corpos de prova e em cada uma dessas foi utilizado *pellets* de um determinado fabricantes de PVDF (fabricante A e fabricante B) e realizou-se um determinado tipo de resfriamento. Na Tabela 4 é apresentado a denominação das rotas, o fabricante e o tipo de resfriamento realizada em cada uma das rotas. Na Figura 27 temos exemplificado os resfriamentos submetidos a cada uma das 4 rotas após a moldagem por compressão. As rotas desse estudo tiveram como referência o trabalho de SILVA, M.D. [1], porém a única diferença deste estudo para o trabalho referenciado foi a utilização de dois diferentes tipos de *pellets* de PVDF.

Tabela 4 Denominação de cada rota de fabricação dos corpos de prova. Nessa tabela apresenta-se o tipo de fabricante utilizado e o resfriamento de cada uma das rotas.

Denominação da rota	Tipo de fabricante	Resfriamento
R1	A	Ar
R2	B	Ar
R3	A	Intermediário + Ar
R4	B	Intermediário + Ar

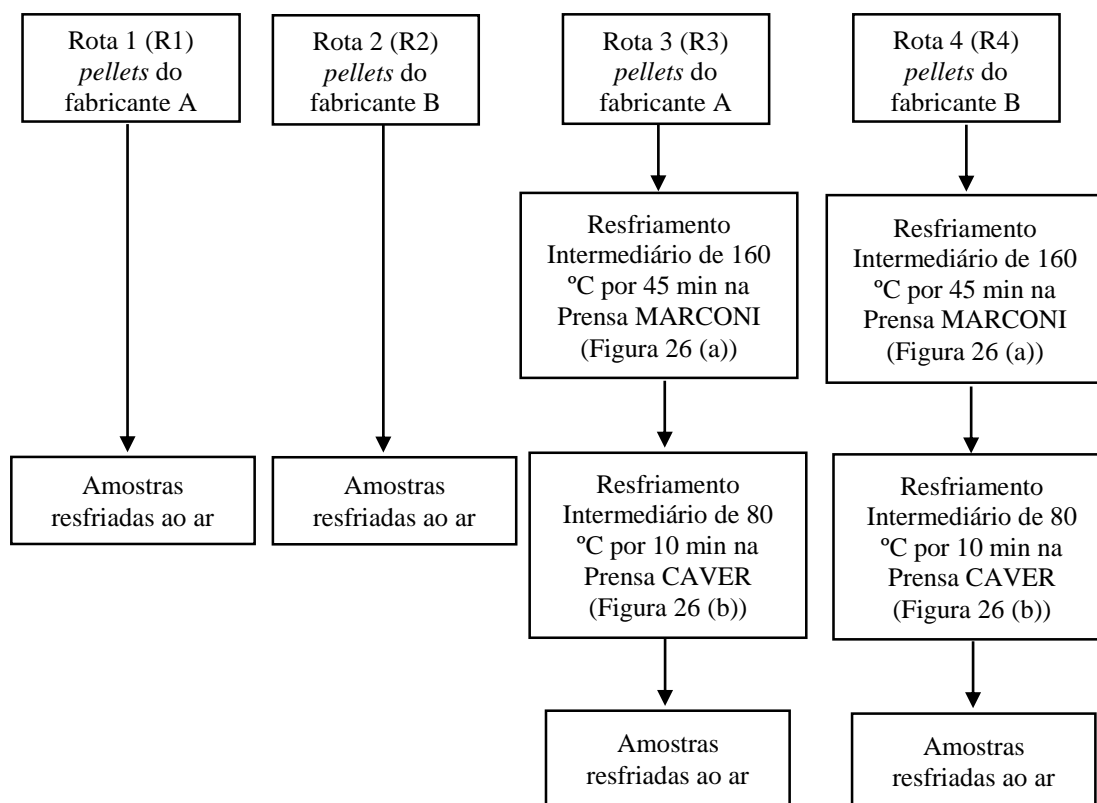


Figura 27 Fluxograma exemplificando o tipo de resfriamento submetido às amostras após a moldagem por compressão. Nesse fluxograma encontra-se demonstrado os resfriamento realizados em cada rota e onde foi realizado cada etapa do dito resfriamento.

4.1.3 Ensaio de Tração

Neste trabalho o ensaio mecânico de tração teve como objetivo gerar o efeito *whitening* nas amostras de PVDF, ou seja, não foi utilizado para avaliar as propriedades mecânicas dos corpos de prova. Na realização dos ensaios de tração foi utilizada uma máquina universal *Instron* modelo 5582 com velocidade transversal de 50 mm/min. Na Figura 28 é apresentada a máquina pertencente ao Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) COPPE/POLI/UFRJ, onde foram realizados os ensaios de tração nas amostras de PVDF. As deformações axiais foram medidas utilizando um vídeo

extensômetro, que realizou as medidas das deformações sem a necessidade de contato com os corpos de prova, consequentemente não ocasionando problemas durante o ensaio de tração. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma de ensaio mecânico de tração de materiais poliméricos ASTM D-638 [47]. As amostras foram tracionadas até uma deformação pré-determinada, ou seja, o ensaio foi encerrado antes de ocorrer a ruptura de cada uma das amostras.

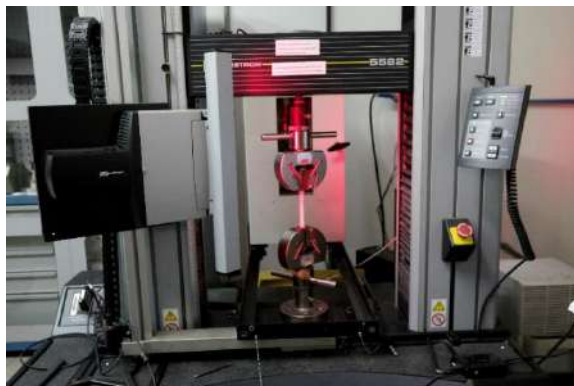


Figura 28 Ensaio mecânico de tração das amostras de PVDF. Na figura apresenta-se a máquina de tração Instron modelo 5582 utilizada na realização dos ensaios mecânicos de tração das amostras.

Cada rota gerou 5 corpos de prova de modo que em cada uma das rotas foram selecionados 4 corpos de prova para serem submetidos ao ensaio de tração e apenas um corpo de prova permaneceu sem sofrer alguma deformação (amostra padrão). Na rota R1 4 corpos de prova sofreram respectivamente deformações plásticas de (5%, 8%, 10% e 13%) e na rota R2 os corpos de prova dessa rota sofreram deformações de (2%, 3,5%, 5% e 10%). Os corpos de prova da rota R3 sofreram iguais quantidades de deformações plásticas assim como os corpos de prova da rota R1 e os corpos de prova da rota R4 sofreram deformações semelhantes aos da rota R2.

Com o intuito de melhorar a compreensão do leitor foi elaborado uma denominação aos corpos de prova após serem tracionados. Uma nomenclatura foi criada combinando a rota de processamento e a quantidade de deformação plástica de cada um dos corpos de prova. Na Figura 29 temos um exemplo da nomenclatura dos corpos de prova e na Tabela 5 a designação de cada corpo de prova utilizado neste trabalho.

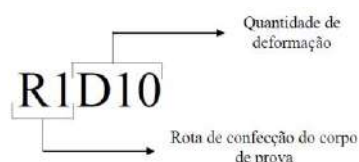


Figura 29 Nomenclatura dos corpos de prova. Essa nomenclatura das amostras combina a rota de origem de cada amostra e o grau de deformação plástica submetida a cada um dos corpos de prova.

Tabela 5 Denominação dos corpos de prova após o ensaio mecânico de tração. Detalhe para a rota e a quantidade de deformação plástica de cada amostra.

Rota de Processamento	Quantidade de Deformação Plástica	Nomenclatura
R1	0%	R1D0
	5%	R1D5
	8%	R1D8
	10%	R1D10
	13%	R1D13
R2	0 %	R2D0
	2 %	R2D2
	3,5 %	R2D3,5
	5 %	R2D5
	10 %	R2D10
R3	0 %	R3D0
	5 %	R3D5
	8 %	R3D8
	10 %	R3D10
	13 %	R3D13
R4	0 %	R4D0
	2 %	R4D2
	3,5 %	R4D3,5
	5 %	R4D5
	10 %	R4D10

4.2 ANÁLISE VISUAL

Com o intuito de observar o aparecimento do efeito *whitening* nos corpos de prova após o ensaio de tração foi necessário realizar uma avaliação visual de cada amostra. Essa análise consiste em observar a passagem da luz difusa pelos corpos de prova de PVDF,

devido ao fato que na incidência da luz difusa no polímero com o efeito *whitening* observar-se as regiões opaca que caracterizam o efeito.

Na análise visual foram utilizadas duas lâmpadas Bivolt Led Fix com potência de 2 Watt e 30 LED's cada e uma folha de papel ofício com gramatura de 75 g/m² foi utilizada como uma máscara. Na Figura 30 temos exemplificado o dispositivo da análise visual utilizada nos corpos de prova.



Figura 30 Representação esquemática do aparato utilizado na realização do ensaio visual das amostras de PVDF. Nesse ensaio foi possível observar as regiões opacas, características do efeito *whitening*.

4.3 MEDIDAS DE DENSIDADE ÓTICA

Uma outra maneira de verificar as evidências do efeito *whitening* nas amostras de PVDF foi utilizando medidas de densidades ótica das amostras. A seguir temos apresentado a metodologia empregada nesse ensaio.

Medidas de densidade ótica tem sido utilizada em diversos trabalhos na análise de filmes radiográficos. O valor de densidade ótica mede o grau de enegrecimento de um filme radiográfico [48-50]. Matematicamente a densidade ótica é expressa como o logaritmo da razão entre a intensidade luminosa incidente e a intensidade luminosa transmitida [48-50]. Na equação (4.1) temos representado a expressão de densidade ótica.

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (4.1)$$

Onde:

I_0 = Intensidade de Luz Incidente.

I = Intensidade de Luz Transmitida

De acordo com a equação (4.1) a diminuição da intensidade de luz transmitida em relação a luz incidente causa o aumento do valor de densidade. De acordo com SILVA, M.D. [1] o efeito *whitening* em amostras de PVDF reduz a intensidade de luz transmitida, portanto o fenômeno ocasiona um aumento no valor de densidade ótica de um polímero.

As medidas de densidade ótica foram realizadas utilizando dois equipamentos pertencentes ao Laboratório de Instrumentação Nuclear-LIN/COPPE. Um deles foi um negatoscópio da marca LCNDT modelo FV-2010 e o outro um densitômetro da marca KONICA MINOLTA modelo PDA-100. Na Figura 31 temos apresentado os equipamentos utilizados nas medidas de densidade ótica das amostras de PVDF. O ensaio de densidade ótica foi realizada segundo a seguinte metodologia. Primeiro o densitômetro foi calibrado colocando o seu sensor em contato com a tela do negatoscópio, onde registrou-se o valor de densidade nula. Em seguida as amostras foram posicionadas na tela do negatoscópio e foram medidas a densidade ótica em 3 regiões distintas de cada amostra. Essas mesmas regiões que posteriormente serão realizadas as capturas por ensaio ultrassônico.

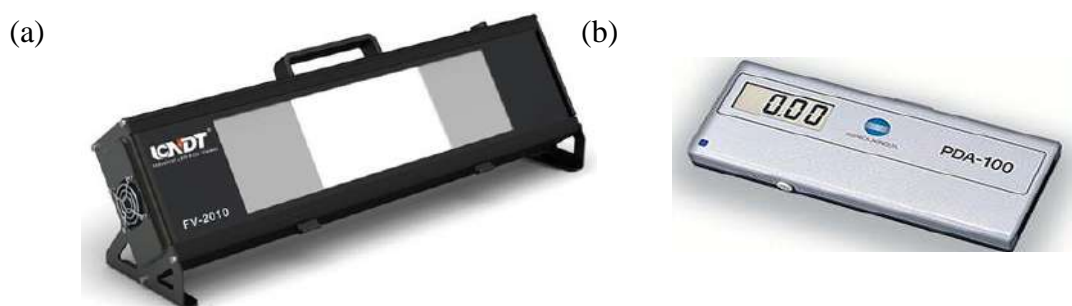


Figura 31 Equipamentos utilizados nas medidas de densidade ótica das amostras de PVDF. (a) Negatoscópio LCNDT modelo FV-2010. (b) Densitômetro KONICA MINOLDA modelo PDA-100 Adaptado de [51].

4.4 ENSAIO POR ULTRASSOM

O sistema de aquisição dos sinais ultrassônicos deste trabalho foi composto por quatro equipamentos: um aparelho de ultrassom capaz de gerar e receber ondas sônicas, um osciloscópio digital, um braço robótico e um transdutor de ondas longitudinais. Na captura dos sinais foi utilizado a técnica de pulso-eco com transdutor e as amostras imersas na água. O sistema de captura do sinal encontra-se ilustrado na Figura 32. O transdutor utilizado foi o IMASONIC® 1779 de imersão com frequência nominal de 1,6 MHz e largura de banda de 100%, com a escolha desse feita após testes preliminares. Este transdutor não é focalizado e tem diâmetro de 15 mm e permaneceu a uma distância de 70 mm das amostras. O transdutor foi acoplado a um braço robótico KUKA modelo KR-5-2-arc HW, como mostrado na Figura 33 (a). O braço robótico foi utilizado com o intuito de automatizar a captura dos sinais.

O transdutor foi excitado com o gerador/receptor de pulso sônicos SONOTRON NDT® ISONIC 2005, que tem a capacidade de gerar pulsos sônicos de banda larga na faixa de frequência de 0,35-35 MHz, o gerador de pulsos é apresentado na Figura 33 (b). Na captura dos sinais foi utilizado um osciloscópio digital TEKTRONIX® MSO 4034 que permite utilizar frequências de até 350 MHz e tem uma taxa máxima de amostragem de 2,5 GS/s (amostras/segundo). Esse osciloscópio (Figura 33 (c)) permite a digitalização do sinal para posteriormente ser processado. Em cada amostra de PVDF foi capturado o sinal ultrassônico em três regiões distintas. Essas regiões foram demarcadas nas amostras como mostrado na Figura 32 (b). A distância entre as regiões de captura foi de aproximadamente de 8 mm. A captura do sinal ultrassônico foi realizada em 3 regiões das amostras devido a necessidade da comparação dos resultados não destrutivos com as medidas de densidade pelo método de Arquimedes. Uma maior quantidade de pontos de captura nas amostras inviabilizaria a comparação das técnicas não destrutivas com as medidas de densidade por Arquimedes, que seguiram a normas ASTM D 792 -08 [52].

Neste trabalho todos os sinais foram adquiridos no osciloscópio digital contendo 10.000 pontos e com uma taxa de amostragem de 500 MA/s. Os equipamentos utilizados nas capturas dos sinais ultrassônicos das amostras de PVDF pertencem ao Laboratório de Ensaios não Destrutivos Corrosão e Soldagem (LNDC/COPPE).

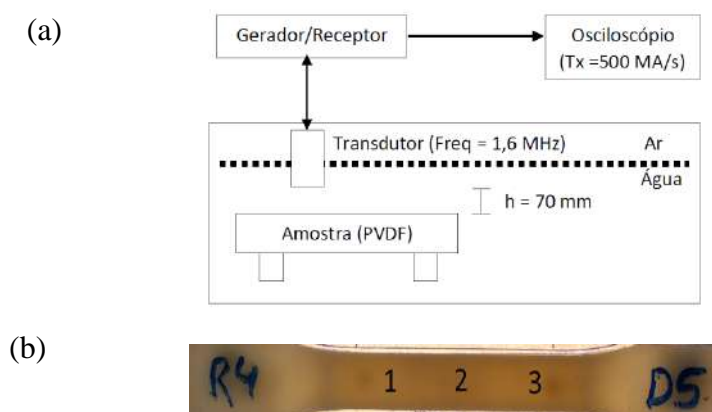


Figura 32 Ensaio de ultrassom nas amostras de PVDF. (a) Representação esquemática da captura do sinal ultrassônico nas amostras de PVDF. (b) Demonstrativo das regiões das amostras onde o sinal ultrassônico foi capturado.

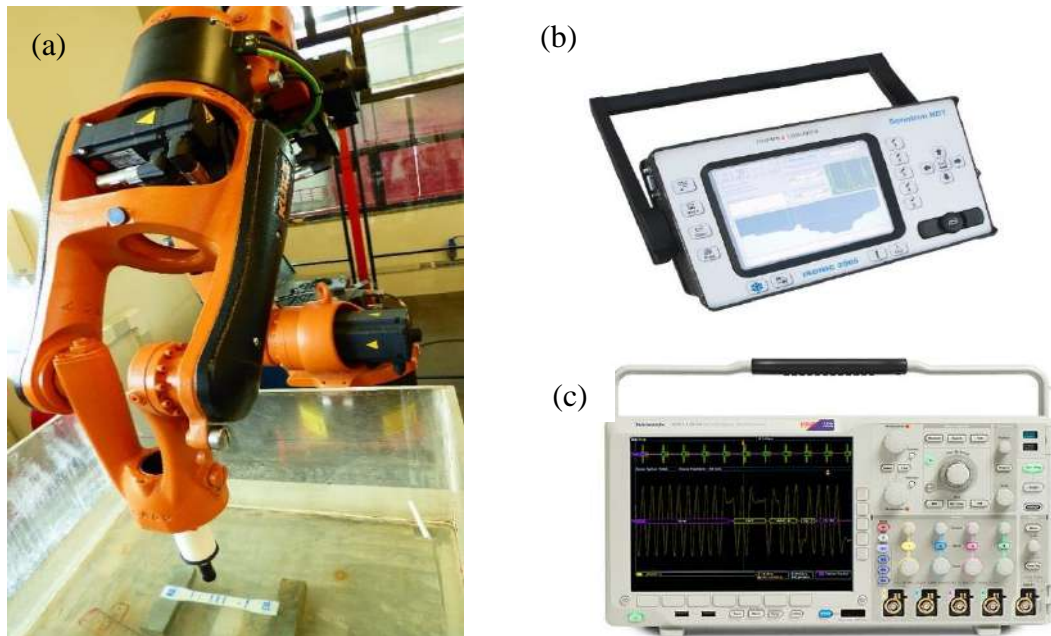


Figura 33 Equipamentos utilizados para a captura do sinal ultrassônico das amostras de PVDF. (a) Robô KUKA modelo KR-5-2-arc HW (b) Gerador de pulsos sônicos SONOTRON NDT® ISONIC 2005 e o (c) Osciloscópio digital TEKTRONIX® MSO 4034. Adaptado de [53].

4.5 PROCESSAMENTO DO SINAL

4.5.1 Velocidade Sônica

Para a obtenção da velocidade da onda sônica das amostras de PVDF foi utilizada a correlação cruzada. Essa ferramenta matemática possibilita medir o tempo de percurso sônico entre dois ecos consecutivos sem a necessidade de pontos de referências. Neste processamento utilizou-se a equação (2.3). Como resposta este algoritmo forneceu o tempo de percurso sônico. Em seguida foi calculado a velocidade da onda sônica das amostras em cada ponto onde o sinal ultrassônico foi capturado. Em cada ponto onde o sinal foi capturado foram obtidos 10 valores de velocidade sônica.

Na execução dos demais processamentos do sinal ultrassônico foi necessário separar do sinal completo o eco de fundo e o sinal ultrassônico retroespalhado. Na Figura 34 temos um A-scan exemplificando como foi realizado a separação no sinal ultrassônico. Após realizada a separação o eco de fundo conteve um total de 1024 pontos e o sinal retroespalhado um total de 512 pontos.

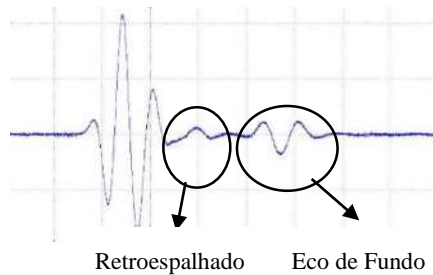


Figura 34 Representação esquemática da separação do eco de fundo e do sinal ultrassônico retroespalhado do sinal ultrassônicos proveniente das amostras de PVDF.

4.5.2 Transformada discreta de Fourier

Esta rotina calcula a transformada discreta de Fourier do eco de fundo e em seguida plota o gráfico das amplitudes dos harmônicos em função das suas respectivas frequências. A transformada de Fourier neste estudo foi abordada na seção 2.5. A rotina utilizada foi elaborada no programa Matlab® e foi utilizada no processamento do eco de fundo do sinal ultrassônico das amostras de PVDF.

4.5.3 Cálculo do Momento de Segunda Ordem

O momento de segunda ordem é uma ferramenta matemática que possibilita avaliar a transformada de Fourier de um sinal ultrassônico em uma determinada faixa de frequência. Neste trabalho foi utilizada uma rotina que calcula o momento de segunda ordem conforme a equação (2.15). Após o processamento dessa rotina foi plotado no programa Origin 8.1® os gráficos dos valores de momento de segunda ordem do eco de fundo de cada amostra. Cada gráfico contém os valores médios de momento em suas respectivas posições onde o sinal ultrassônico foi capturado nas amostras.

4.5.4 Cálculo do Coeficiente de Hurst

Este algoritmo é fundamentado na análise de *Hurst*, que foi amplamente discutida na seção 2.8.3. A rotina da análise de *Hurst* seguiu a determinada sequência. Primeiro foi realizada a soma cumulativa do sinal ultrassônico retroespalhado de cada amostra utilizando a equação (2.16). Em seguida esta soma foi dividida em intervalos iguais e em cada intervalo foi definido o desvio cumulativo usando a equação (2.17). Em cada intervalo foram calculadas as diferenças entre os valores máximo e mínimo (diferença

conhecida como R). Por fim foi calculado o desvio padrão (denominado de S) em cada intervalo. Finalizando a rotina calculou - se a fração (R/S) em cada intervalo. O algoritmo elaborado fornece como resposta os tamanhos de cada intervalo e a razão R/S de cada intervalo. Esses dados obtidos do algoritmo foram levados para o programa Origin 8.1[®] e realizou-se uma interpolação linear deles com o intuito de se obter o coeficiente de *Hurst* (H) das amostras.

4.5.5 Análise de Tendências – DFA

Este algoritmo é fundamentado na análise DFA e foi realizado da seguinte maneira. Primeiro foi realizada a integral do sinal ultrassônico retroespalhado com a equação (2.25) e em seguida a função gerada pela integral do sinal foi dividida em intervalos iguais e em cada intervalo foi realizado um ajuste linear dos dados contidos em cada intervalo. Posteriormente em cada intervalo foi realizada a subtração da função integral do sinal pela função de tendência local de cada intervalo. Para finalizar foi calculada a raiz quadrática média dessa subtração em cada intervalo, o que originou a função de flutuação ($F(\tau)$). O algoritmo forneceu como resposta os tamanhos de cada intervalo e a função de flutuação $F(\tau)$ de cada intervalo. Com os dados obtidos foi executado uma regressão linear no programa Origin 8.1[®] e foi obtido o coeficiente de tendências α de cada amostra de PVDF.

4.6 MEDIDAS DE DENSIDADE POR ARQUIMEDES

Foram realizadas medidas de densidade pelo método de Arquimedes para comprovar o aparecimento do efeito *whitening* nas amostras de PVDF. Cada corpo de prova originou 3 amostras com tamanhos que seguiram a norma ASTM D 792 - 08 [52]. As medidas de densidades foram realizadas pelo método de Arquimedes, que é um método bastante utilizado para medir variações nos valores de densidade em polímeros. Inicialmente as amostras foram pesadas em uma balança analítica ao ar e em seguida as amostras foram imersas na água com ajuda de um dispositivo que funciona como lastro metálico, para evitar que as amostras flutuassem. Na Figura 35 (a) temos apresentado a balança utilizada no ensaio de densidade pelo método de Arquimedes e na Figura 35 (b) temos demonstrado o lastro metálico que auxilia que as amostras não flutuem. Com os valores de massa das amostras quando pesadas ao ar e depois de serem colocadas na água foi possível calcular

os valores de densidade utilizando a equação (4.2). As medidas de densidade pelo método de Arquimedes foram realizadas utilizando a balança da marca GEHAKA modelo AG 200, com resolução de 0,001 g. Essa balança pertencente ao Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) COPPE/POLI/UFRJ,

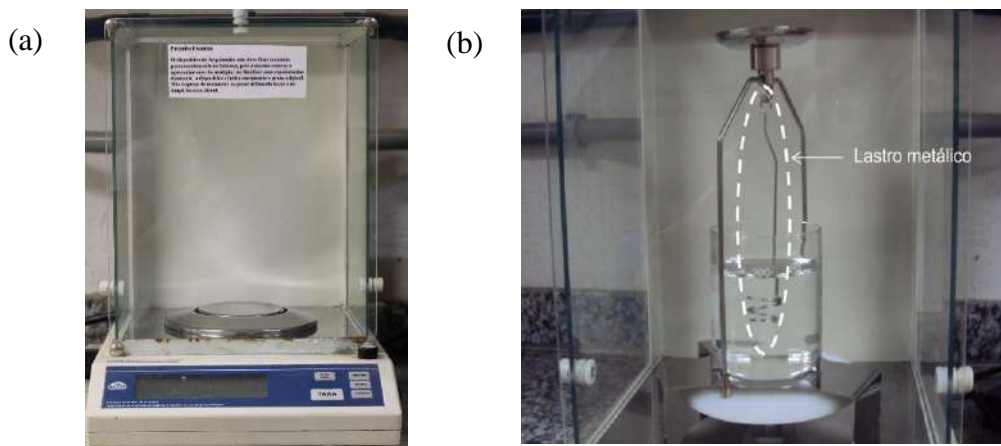


Figura 35 Equipamentos utilizados no ensaio de densidade pelo método de Arquimedes. (a) Balança da marca GEHAKA modelo AG 200. (b) Lastro metálico utilizado para evitar que as amostras flutuassem. Adaptado de [54].

$$\rho_{polímero} = \frac{M_{p1} \rho_{água}}{M_{p1} - M_{p2}} \quad (4.2)$$

Onde:

$\rho_{polímero}$ = Densidade do polímero

$\rho_{água}$ = Densidade da água na temperatura ambiente (25°C)

M_{p1} = Massa do polímero pesado ao ar

M_{p2} = Massa do polímero pesado na água

4.7 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMÉTRIA (TGA).

Esta técnica pertence a um grupo de análises térmicas aplicadas em polímeros. A termogravimetria é uma técnica que avalia a variação da massa (perda ou ganho) de uma amostra em função da temperatura ou tempo. A amostra pode ser (aquecida ou resfriada) em uma temperatura constante ou em uma velocidade controlada [54,55].

Em uma análise de termogravimetria é possível observar as alterações que o aquecimento causa na massa das substâncias tais como: estabilidade térmica, composição química, temperatura de decomposição, acompanhamento de reações de desidratação e oxidação[54,55].

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de *pellets* oriundos de diferentes fabricantes de PVDF. Esse ensaio foi utilizado duas amostras que foram designadas de amostra 1 e amostra 2. A análise termogravimetria foi realizada com objetivo de verificar as distinções na composição química dos polímeros fornecidos pelos dois fabricantes e se tal distinção afetou a geração do efeito *whitening* nas amostras.

As análises foram realizadas em um equipamento modelo TGA Q 500 – TA *Instruments*, equipamento disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM). Foram retiradas uma quantidade de massa em torno de 15 mg de dois corpos de prova (R1D0 e R2D0). A amostra 1 foi originada da retirada dessa quantidade do corpo de prova R1D0 e a amostras 2 dessa quantidade retirada do corpo de prova R2D0. As amostras sofreram um aquecimento contínuo da temperatura ambiente (23°C) até 700°C a uma taxa de 10°C/min em uma atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 ml/min.

4.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os dados apresentados em gráficos e tabelas ao decorrer das discussões deste estudo receberam um tratamento estatístico básico, com a finalidade de se ter uma melhor compreensão dos resultados.

Os dados utilizados para a elaboração dos gráficos e tabelas apresentados na seção dos resultados e discussões (seção 5) foram apresentados em valores de média e desvio padrão, como nas equações (4.4) e (4.5) [56].

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=0}^n x_i}{n} \quad (4.4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4.5)$$

Onde n representa o número de dados da população analisada.

Nas medidas de densidades óticas e densidades pelo método de Arquimedes teve-se a necessidade de realizar testes estatísticos para comparar possíveis igualdades nos valores de médias e desvio padrões. Foram realizados testes de hipóteses na avaliação da significância entre os resultados, ou seja, um teste para comprovar a existência de diferenças significativas entre duas médias e seus desvios padrões. Primeiramente foram realizados o teste F nos valores de desvio padrão para averiguar diferenças nos mesmos e após isso foi realizado o teste t *Student* apropriado.

Os testes estatísticos foram aplicados com o intuito de verificar possíveis igualdades nos valores das médias e desvios padrões, com dois objetivos. Um deles foi excluir das análises amostras que não apresentaram indícios do aparecimento do efeito *whitening* e o outro foi apontar as amostras que não apresentaram distinções em relação a sua quantidade do efeito *whitening* quando comparada as demais. Portanto esses testes estatísticos foram importantes para focar no principal objetivo deste trabalho, que foi caracterizar o efeito *whitening* por ensaio ultrassônico.

O teste F é fundamentado na comparação entre os desvios padrões de duas populações e sua fórmula está apresentada na equação (4.6). Na equação (4.7) temos apresentado os graus de liberdade necessários para realizar esse teste. Nesse teste primeiro foi calculado o valor de F_0 que é a razão dos desvios padrões (menor valor/maior valor) e em seguida o valor de F_0 foi comparado com o valor de F_α tabelado (anexo 1), por fim foram realizados os testes de hipótese. Na realização do teste F foram realizadas duas suposições de hipótese. A primeira foi considerando que os desvios padrões eram iguais, esse teste é conhecido como hipótese nula (H_0). Essa hipótese foi aceita quando valor de F_0 foi maior ou igual do que o valor do $F_{(1-\alpha, n_1-1, n_2-1)}$ e menor ou igual que o valor de $F_{(\alpha, n_1-1, n_2-1)}$. A segunda hipótese que é conhecida como hipótese alternativa (H_1) foi considerando que os desvios eram distintos e essa hipótese foi aceita quando ocorreu as condições contrárias da primeira hipótese ($F_0 < F_{(1-\alpha, n_1-1, n_2-1)}$ e $F_0 > F_{(\alpha, n_1-1, n_2-1)}$). Os testes F foram realizados nos valores de desvio das medidas de densidade ótica e densidade pelo método de Arquimedes. Esse teste foi realizado com 95 % de confiança ($\alpha = 0,05$). Após o teste F foi possível escolher o teste t correto para comparar as médias.[56].

$$F_0 = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (4.6)$$

$$GL = (n_1 - 1, n_2 - 1) \quad (4.7)$$

Os testes t foram realizados com um nível de confiança de 95 % ($\alpha = 0,05$). O teste t de *Student* foi escolhido devido ao fato do número de dados nos ensaios de densidade ótica e densidade por Arquimedes foram inferiores a 30. A equação (4.8) apresenta a fórmula utilizada no teste t para comparação de médias de duas populações que apresentem desvios padrões semelhantes. Já na equação (4.9) a fórmula para os graus de liberdade no caso em que se use a equação (4.8). Na equação (4.11) é apresentada a fórmula para a comparação de médias considerando que os desvios padrões das duas populações são distintos e na equação (4.12) apresenta-se a formulação para encontrar os graus de liberdade quando o teste de hipótese é realizado com a equação (4.11) [56].

$$t_0 = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2 - \Delta_0}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (4.8)$$

$$GL = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}} \quad (4.9)$$

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (4.10)$$

$$t_0 = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2 - \Delta_0}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (4.11)$$

$$G.L = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}} \quad (4.12)$$

No teste t foram realizadas duas suposições de hipóteses, uma delas considerava que as médias eram significativamente iguais, essa hipótese é conhecida como hipótese nula (H_0). A hipótese nula foi aceita quando o valor de t_0 foi menor ou igual a t_α ($t_0 \leq t_\alpha$). Os valores de t_α encontram-se na tabela de distribuição de *Student* (Anexo 2). Já a outra hipótese foi denominada de hipótese alternativa (H_1). Essa hipótese considerava que as médias eram significativamente diferentes. A hipótese alternativa foi aceita quando o valor de t_0 calculado foi maior que o t_α , ou seja, ($t_0 > t_\alpha$) [56].

Os testes F e t das medidas de densidade ótica encontram-se no Anexo 3 e os das medidas de densidade por Arquimedes encontram-se no Anexo 4.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção mostra os resultados obtidos das técnicas utilizadas para caracterizar o efeito *whitening* nas amostras de PVDF. Vale lembrar ao leitor que as amostras da rota 1 (R1) e rota 3 (R3) foram confeccionadas com *pellets* do mesmo fabricante (fabricante A), porém foram submetidos a resfriamentos distintos. As amostras da rota 1 após a moldagem por compressão foram resfriadas diretamente ao ar e as amostras da rota 3 depois da confecção foram submetidas a um resfriamento intermediário em uma temperatura de 160° C por 45 min seguida de uma temperatura de 80°C em um período de 10 min antes de serem deixadas resfriando ao ar. Outra observação é referentes as amostras da rota 2 (R2) e rota 4 (R4) que foram confeccionadas com *pellets* do fabricante B, porém sofreram resfriamentos distintos. As amostras da rota 2 foram resfriadas diretamente ao ar e as amostras da rota 4 sofreram resfriamento semelhante ao das amostras da rota 3.

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) possibilita avaliar o comportamento de um material polimérico durante o aquecimento [54,55]. Neste trabalho foi realizada a análise TGA com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do PVDF e observar possíveis diferenças da composição químicas dos diferentes *pellets* utilizados na confecção dos corpos de prova.

Nessa análise foram utilizadas duas amostras que foram retiradas dos corpos de prova R1D0 e R2D2. De cada corpo de prova foi retirado uma quantidade aproximada de 15 mg. Após a retirada dessa quantidade foi gerado duas amostras designadas de amostra 1 e amostra 2. Na Tabela 6 temos apresentados a origem e os tipos de *pellets* das duas amostras utilizadas na análise termogravimétrica.

Tabela 6 Amostras utilizadas no ensaio de TGA.

Amostra	Origem	<i>Pellets</i> do fabricante
Amostra 1	R1D0	A
Amostra 2	R2D0	B

Os resultados obtidos da análise termogravimétrica encontram-se apresentados na Figuras 36. Na Figura 36 (a) temos a curva de estabilidade térmica dos dois fabricantes e na Figura 36 (b) é apresentado uma seção do gráfico da Figura 36 (a).

Observando a Figura 36 (a) percebe-se a alta estabilidade térmica das duas amostras de PVDF, porém analisando cuidadosamente a figura identificamos uma pequena variação no decaimento de massa da amostra 1. Na Figura 36 (b) temos uma porção do gráfico apresentado na Figura 36. Essa porção analisada está compreendida em uma faixa de temperatura de 150°C a 450°C. Observando a Figura 36 (b) foi possível perceber que o decaimento em massa foi aproximadamente de 3%. Esse decaimento de massa está provavelmente ligado a um possível constituinte distinto nas cadeias da amostra 1. Um decaimento nessa quantidade indica possivelmente a presença de um plastificante na composição química da amostra 1, portanto os *pellets* oriundos do fabricante do tipo A devem possuir um plastificante em sua composição química.

O plastificante em alguns polímeros é adicionado para facilitar o processamento e alterar as propriedades mecânicas do produto [9]. Uma das alterações que o plastificante faz em um polímero é flexibilizar as cadeias, com isso tornando o polímero mais flexível. As amostras (rota 1 e rota 3) que possuem plastificante em sua composição química devem requer maiores quantidades de deformações para a geração do efeito *whitening*. Por esse motivo que as deformações nessas duas rotas foram distintas em relação as outras duas.

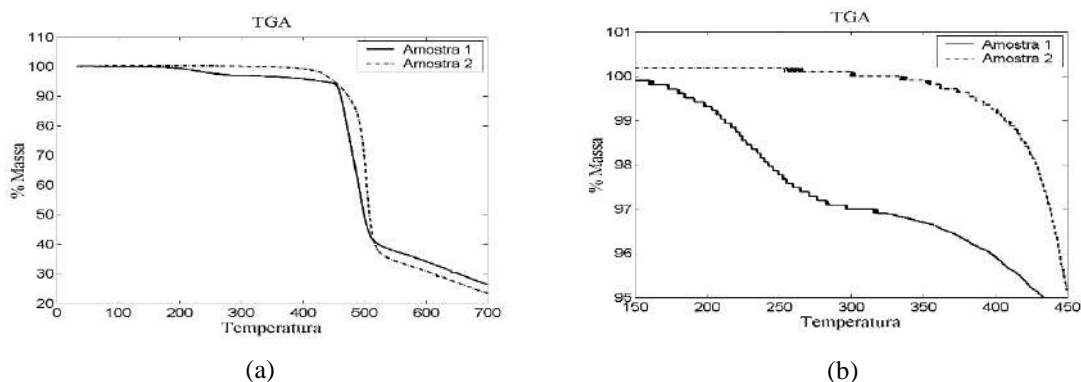


Figura 36 (a) Análise termogravimétrica dos *pellets* oriundos dos dois tipos de fabricantes de PVDF utilizados neste estudo. (b) Curva de análise termogravimétrica. Ampliação de uma região do gráfico da Figura 36 (a). Esse gráfico contém as duas curvas de degradação térmica das duas amostras em um intervalo de temperatura de 150°C a 450°C.

5.2 ANÁLISE VISUAL

Um dos métodos de verificação do aparecimento do efeito *whitening* em materiais poliméricos é a análise da transmissão de luz difusa nos corpos de prova. Ao incidir luz difusa em um polímero com a presença do efeito *whitening* a intensidade da luz transmitida diminui em relação a quantidade de luz incidente, o que deixa o polímero mais opaco. Visualmente a área útil das amostras de PVDF que apresentam o efeito *whitening* tornam-se mais opacas, quando são analisadas com a passagem de luz. A quantidade do efeito *whitening* em uma amostra é diretamente proporcional ao grau de opacidade, ou seja, quanto mais opaco apresentar-se um corpo de prova maior será a quantidade do efeito no polímero [1].

Na Figura 37 são apresentadas as imagens da análise visual dos corpos de prova das rotas 1 e 3. Observando as imagens não foi visível o aparecimento das regiões opacas, que caracterizam o efeito *whitening*. Uma possível explicação para o não aparecimento do efeito *whitening* com a análise visual das amostras das rotas 1 e 3 deve estar relacionada ao tipo de *pellets* utilizado nessas duas rotas. Como citado na seção anterior essas amostras utilizaram *pellets* que em sua composição química continham um plastificante. Possivelmente esse constituinte influenciou na geração do efeito *whitening* nessas amostras, devido ao fato do plastificante deixarem as cadeias poliméricas mais flexíveis, ou seja, um material polimérico com a presença do plastificante tende a requerer um maior grau de deformação plástica para a geração do efeito *whitening*.

Segundo SILVA, M.D., [1] espera-se que o tipo de resfriamento submetido as amostras influencie na formação do efeito *whitening*. De acordo com seu estudo, as amostras resfriadas ao ar sofrem um resfriamento lento passando por todas as fases de cristalização, formando assim uma maior quantidade de cristais. Esse mesmo autor verificou com difração de raios – X e com o ensaio de calorimetria diferencial exploratória (DSC) que amostras de PVDF resfriadas ao ar tendem a apresentar uma maior quantidade do efeito *whitening* do que as amostras submetidas ao resfriamento intermediário. Com a análise visual dessas duas rotas esperava-se que quando compara-se duas amostras que tem iguais quantidades de deformações plásticas, porém sofreram resfriamentos distintos fosse observados diferenças nos graus de opacidade. Observando a Figura 37 não foi possível observar indícios de diferenças no grau de opacidade quando se realizou a comparação

descrita acima. Portanto com a análise visual não foi possível afirmar que o resfriamento submetido a essas amostras influenciou na quantidade do efeito *whitening* gerado.

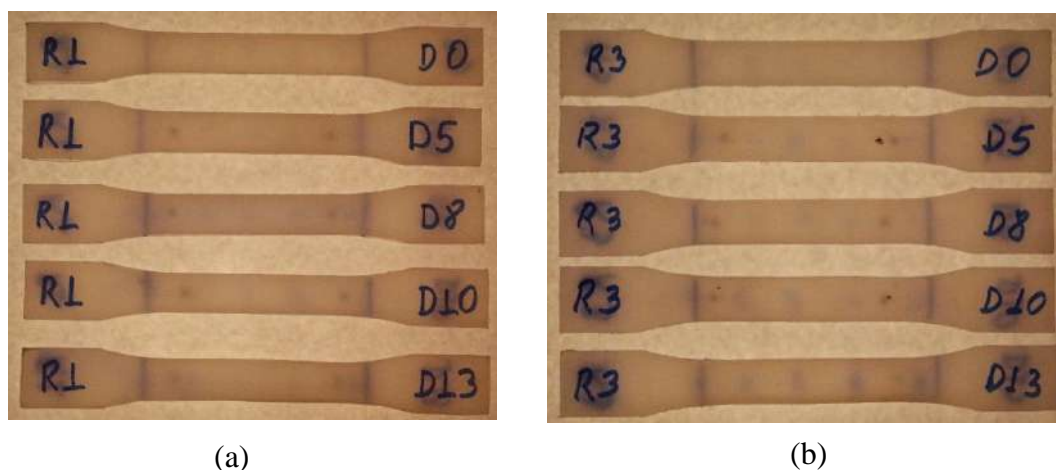


Figura 37 Análise visual das amostras das rotas 1 e 3 (a) Amostras da rota 1 (R1D0, R1D5, R1D8, R1D10 e R1D13). (b) Amostras da rota 3 (R3D0, R3D5, R3D8, R3D10 e R3D13). Nessas figuras temos as amostras dessas duas rotas apresentadas em ordem crescente de quantidade de deformação plástica.

Na Figura 38 apresenta-se as imagens da análise visual das amostras das rotas 2 e 4. Observando essas figuras foi possível identificar regiões opacas nas amostras das duas rotas. De acordo com LAIARINANDRASANA [20] a quantidade de efeito *whitening* em uma amostra de PVDF deve ser diretamente proporcional a quantidade de deformação plástica submetida. Na análise visual das amostras da rota 2 e 4 nota-se que o grau de opacidade nessas amostras aumentou em função do aumento da quantidade de deformação plástica. Com a análise visual foi possível confirmar a presença do efeito *whitening* nas amostras das rotas 2 e 4. Verificando assim que diferentemente dos *pellets* do fabricante A o polímero utilizado proveniente do fabricante B revelou com essa análise indícios do efeito *whitening*.

Com a análise visual buscou-se avaliar a influência do resfriamento submetido nas amostras na formação do efeito *whitening*. Amostras resfriadas ao ar devem apresentar uma maior quantidade do efeito *whitening* do que amostras que passaram por um resfriamento intermediário antes de serem resfriadas ao ar [1]. Com a análise visual esperava-se que as amostras da rota 2 (resfriadas ao ar) mostrassem um maior grau de opacidade do que as amostras da rota 4 (resfriamento intermediário). Observando a Figura 38 percebe-se que amostras que possuem mesma quantidade de deformação, porém tiveram diferentes resfriamentos não apresentam quantidades diferentes do grau de

opacidade. Portanto essa análise não mostrou-se eficaz em analisar os efeitos do tipo de resfriamento submetido na formação do efeito *whitening* nas amostras de PVDF.

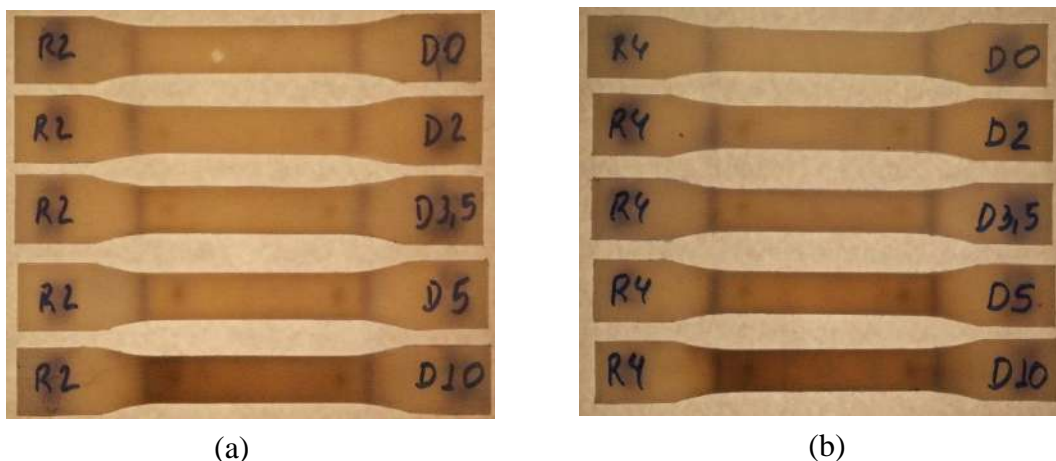


Figura 38 Análise visual das amostras das rotas 2 e 4. (a) Amostras da rota 2 (R2D0, R2D2, R2D3.5, R2D5 e R2D10). (b) Amostras da rota 4 (R4D0, R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10). Nessas figuras temos as amostras dessas duas rotas apresentadas em ordem crescente de quantidade de deformação plástica.

Com os resultados da análise visual das amostras das rotas 1 e 3 não foi possível observar indícios do efeito *whitening* nessas amostras e também não foi possível observar a mudanças no grau do efeito devido ao tipo de resfriamento ocasionado nas amostras. Existem duas hipóteses para comprovar o que ocorreu com essas amostras. Uma delas foi a influência de algum plastificante na composição do polímero utilizado na confecção das amostras das rotas 1 e 3 que provavelmente influenciou na formação do efeito *whitening* e a segunda hipótese foi que a análise visual não mostrou-se uma análise eficiente nas amostras dessas duas rotas. A segunda hipótese mostrou a necessidade de se realizar um ensaio que comprovasse o aparecimento do efeito *whitening* nessas amostras. Por isso foram realizadas medidas de densidade ótica com o objetivo de verificar indícios do efeito nessas amostras.

De posse da análise visual das amostras das rotas 2 e 4 foi possível verificar indícios do efeito *whitening*. Observando as imagens percebe-se que o grau de opacidade nas amostras mostrou um comportamento de proporcionalidade em relação ao aumento da quantidade de deformação plástica. Nessas rotas não observa-se diferenças no grau de opacidade quando compara-se amostras com a mesma quantidade de deformação, porém que tiveram resfriamentos distintos. Percebe-se que as amostras que utilizaram os *pellets*

do fabricante B revelaram com essa análise evidências do efeito *whitening* fato que não ocorreu com as amostras que utilizaram o polímero do fabricante A.

Com o intuito de realizar uma análise que possa identificar e quantificar o efeito foram realizadas medidas de densidade ótica em todas as amostras de PVDF. Neste texto a metodologia empregada nesse teste encontra-se na seção 4.3 e os resultados obtidos na seção 5.3.

5.3 MEDIDAS DE DENSIDADE ÓTICA

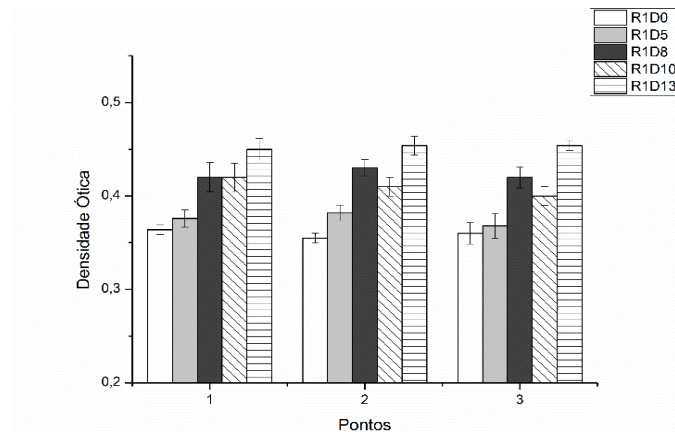
De acordo com a equação (4.1) a densidade ótica aumenta com a diminuição da quantidade de intensidade de luz transmitida. O efeito *whitening* em um polímero diminui a intensidade de luz transmitida, portando o efeito ocasiona o aumento da densidade ótica de um polímero. Nos resultados obtidos a seguir espera-se que amostras com a presença do efeito *whitening* apresentem valores de densidade ótica superiores em relação as amostras sem a presença do mesmo.

Em cada um dos gráficos está apresentado os valores de densidade ótica de cada uma das amostras de cada rota em 3 regiões distintas. Em cada ponto a densidade ótica foi medida 5 vezes. No eixo das abscissas temos as amostras de cada rota em ordem crescente da quantidade de deformação plástica e no eixo das ordenadas de cada gráfico é apresentado o valor de densidade ótica de cada amostra. Espera-se que o valor da densidade ótica aumente em função do aumento da quantidade de deformação plástica.

Na Figuras 39 são apresentadas as medidas de densidade ótica das amostras das rotas 1 e 3 em 3 regiões distintas. Observando a Figura 39 nota-se que os valores de densidade ótica das amostras não apresentaram uma tendência em relação ao aumento da quantidade de deformação plástica. Na Figura 39 (b) observa-se que os valores de densidade ótica das amostras R3D5, R3D8 e R3D10 nos 3 pontos não apresentaram distinção em relação aos valores de densidade ótica da amostra padrão (R3D0) e na Figura 39 (a) percebe-se que os valores de densidade da amostra R1D8 nos 3 pontos não apresentaram distinção em relação aos valores das amostras R1D10 e R1D13. Os valores de densidade ótica da amostra R1D5 não foram diferentes dos valores da amostra padrão (R1D0) nos 3 pontos.

Com o intuito de comprovar esses comportamentos foi realizada a comparação entre os valores médios de densidade ótica das amostras dessas duas rotas com testes estatísticos de *t Student*. Esses testes foram realizados com um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Após esses testes identificou-se que os valores de densidade ótica da amostra R1D5 nos 3 pontos não mostraram distinção em relação aos valores amostra R1D0 e que os valores de densidade da amostra R1D8 nos 3 pontos não foram diferentes em relação aos valores de densidade ótica das amostras R1D10 e R1D13. Na rota 3 os testes estatísticos mostram que nos 3 pontos os valores de densidade ótica das amostras R3D5, R3D8 e R3D10 não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores de densidade ótica da amostra R3D0. Na rota 3 apenas o valor médio de densidade ótica da amostra R3D13 mostrou-se distinto do valor médio de densidade ótica da amostra padrão (R3D0), por consequente este fato foi comprovado com o teste estatístico *t Student*.

(a)



(b)

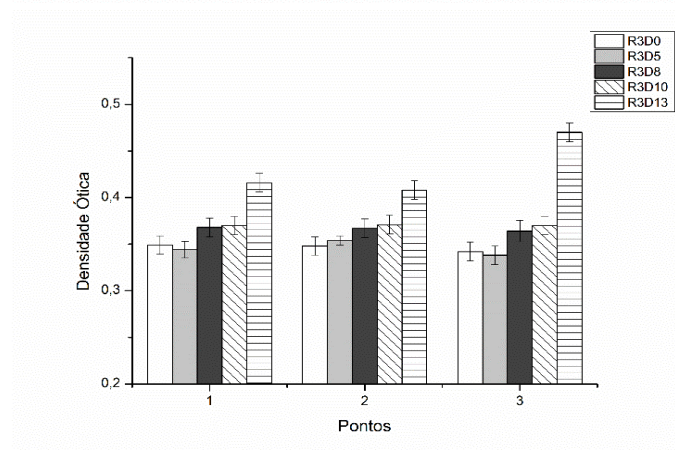


Figura 39 Medidas de densidade ótica das amostras das rotas 1 e 3. (a) Amostras da rota 1 (R1D0, R1D5, R1D8, R1D10 e R1D13). (b) Amostras da rota 3 (R3D0, R3D5, R3D8, R3D10 e R3D13). Nesses gráficos no eixo das abscissas apresenta-se as amostras em ordem crescente de quantidade de deformação plástica.

Como discutido na seção 5.1 o polímero utilizado na fabricação das amostras das rotas 1 e 3 foi proveniente do fabricante A. Na composição química desse polímero foi comprovado a presença de um tipo de plastificante, que tende a deixar o polímero mais flexível o que provavelmente influenciou na geração do efeito *whitening* nessas amostras de PVDF. O efeito do plastificante foi claramente observado com medidas de densidade ótica das amostras da rota 3. Nessa rota as amostras R3D5, R3D8 e R3D10 nos 3 pontos apresentaram valores médios de densidade ótica que não foram distintos em relação aos valores da amostra R3D0 (amostra padrão), porém a amostra R3D13 apresentou valores de densidade ótica nos 3 pontos distintos dos valores da amostra padrão. Essas respostas comprovam que as amostras de PVDF que possuem algum tipo de plastificante na sua composição química tendem a requer maiores graus de deformação plástica para a ocorrência do efeito *whitening*.

Com as medidas de densidade ótica buscou-se avaliar a influência do resfriamento submetido nas amostras na formação do efeito *whitening*. Amostras resfriadas ao ar devem apresentar uma maior quantidade do efeito *whitening* do que amostras que passaram por um resfriamento intermediário antes de serem resfriadas ao ar [1]. Com esse ensaio esperava-se que as amostras da rota 1 (resfriadas ao ar) apresentassem maiores valores de densidade ótica do as amostras da rota 3 (resfriamento intermediário). Com o intuito de observar as alterações no grau do efeito *whitening* ocasionadas pelo tipo de resfriamento imposto as amostras das rotas 1 e 3 foi realizado a comparação dos valores de densidade ótica de duas amostras que utilizaram o mesmo polímero e que apresentam a mesma quantidade de deformação plástica, porém sofreram resfriamentos distintos. Na Figura 40 temos apresentados os valores de densidade ótica das amostras (R1D13 e R3D13). Essas duas amostras utilizaram *pellets* do mesmo fabricante (fabricante A), porém em suas confecções sofreram resfriamentos distintos, como citado acima.

Observando a Figura 40 percebe-se que ocorreu sensíveis distinções entre os valores de densidade ótica das duas amostras (R1D13 e R3D13) nos pontos 1 e 2 e no ponto 3 os valores de densidade não mostram-se distintos. Os valores médios de densidade ótica das duas amostras foram comparados com o teste *t Student* com nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$) e foi comprovado essas afirmações em relação aos valores das duas amostras. Visto que as medidas de densidade ótica das duas amostras não apresentaram distinção

em todos os pontos, com isso não foi possível afirmar que o tipo de resfriamento submetido as amostras influenciou na quantidade do efeito *whitening* das amostras das rotas 1 e 3.

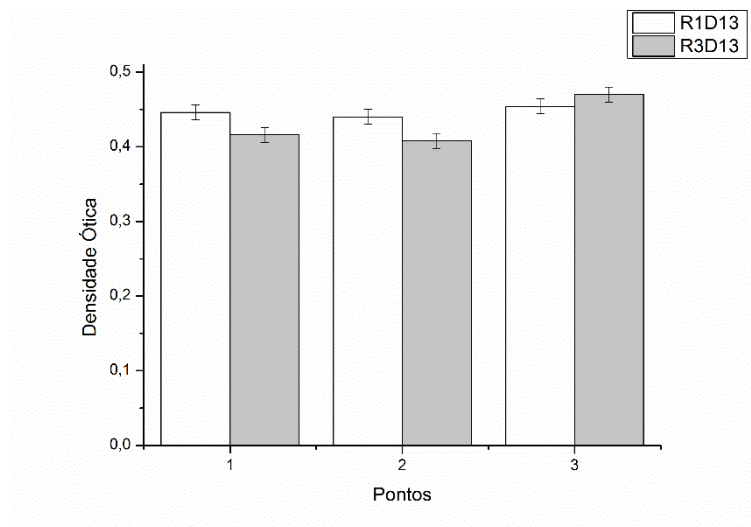


Figura 40 Análise da influência do tipo de resfriamento submetido no grau do efeito *whitening* das amostras R1D13 e R3D13 utilizando medidas de densidade ótica. Como citado no texto essas amostras possuem resfriamentos distintos.

Na Figura 41 temos apresentado os valores de densidade ótica das amostras das rotas 2 e 4 em 3 pontos distintos. Espera-se que a quantidade do efeito *whitening* nas amostras sejam diretamente proporcional ao aumento da deformação plástica. Nas amostras dessas duas rotas espera-se que a densidade ótica mostre um comportamento crescente em relação ao aumento da quantidade do efeito *whitening* nas amostras. Observando a Figura 41 percebe-se que os valores de densidade ótica foram função quase linear do grau de deformação plástica imposto às amostras, no sentido que quanto maior a deformação plástica, mais elevada foi a respectiva densidade ótica e isso ocorreu para as duas rotas 2 e 4 que tiveram tratamentos térmicos distintos. Conclui-se portanto que para esse fabricante (fabricante B) o efeito *whitening* ocorreu de maneira crescente com o grau de deformação plástica imposto às amostras. Nessas duas rotas foi possível caracterizar e quantificar o efeito *whitening*. Observa-se nos gráficos que os valores médios de densidade ótica das amostras foram distintos. Nesses valores médios foram realizados testes estatístico *t Student* com nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$) e esses testes comprovaram que os valores médios apresentados nos gráficos abaixo apresentaram-se diferentes.

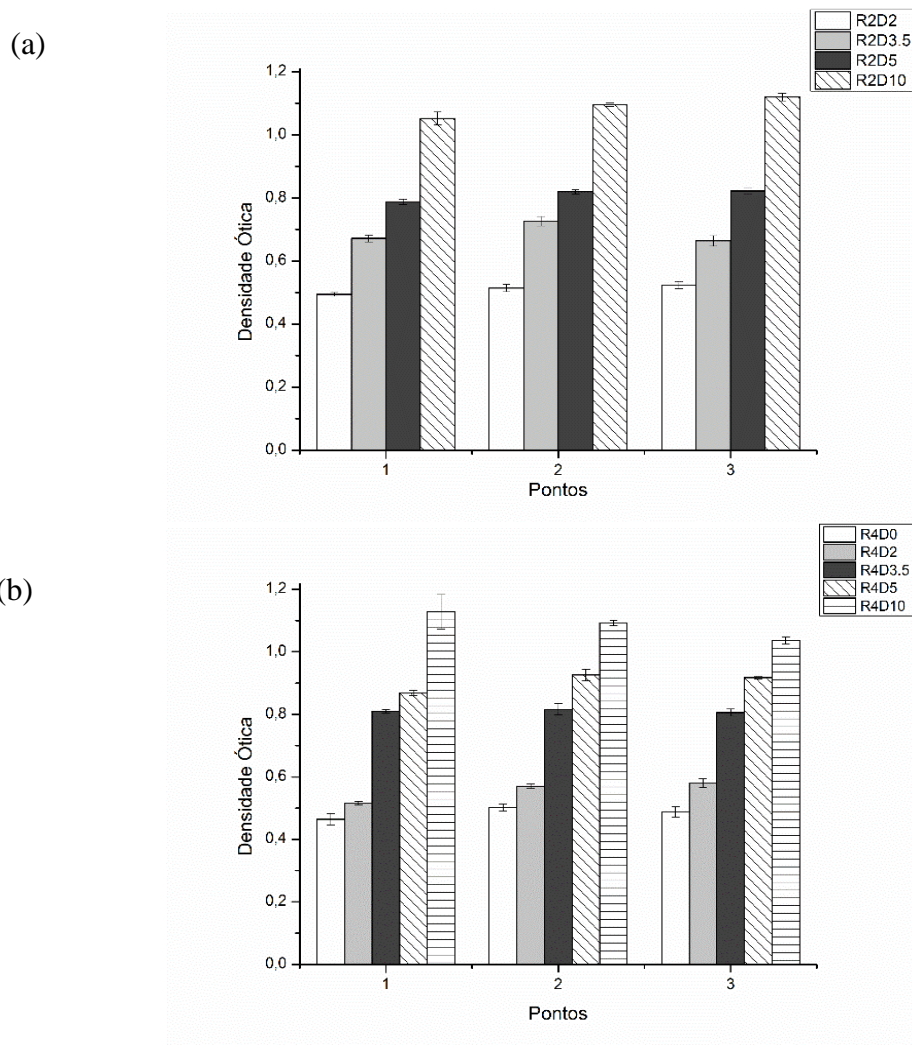


Figura 41 Medidas de densidade ótica das amostras das rotas 2 e 4. (a) Amostras da rota 2 (R2D2, R2D3.5, R2D5, R2D10). (b) Amostras da rota 4 (R4D0, R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10). Nesses gráficos no eixo das abscissas apresenta-se as amostras em ordem crescente de quantidade de deformação plástica.

Na Figura 41 (a) percebe-se que a amostra R2D0 não foi apresentada. Esta amostra apresentou diversas irregularidades oriundas do processo de fabricação, motivo pelo qual não foi realizado nenhum tipo de análise nessa amostra.

Com as medidas de densidade ótica das amostras das rotas 2 e 4 buscou-se avaliar a influência do resfriamento submetido na formação do efeito *whitening*. Com esse ensaio esperava-se que as amostras da rota 2 (resfriadas ao ar) apresentassem maiores valores de densidade ótica do que as amostras da rota 4 (resfriamento intermediário). Com o intuito de observar as alterações no grau do efeito *whitening* ocasionadas pelo tipo de resfriamento imposto as amostras das rotas 2 e 4 foi realizado a comparação dos valores de densidade ótica de duas amostras que utilizaram o mesmo polímero e que apresentam

a mesma quantidade de deformação plástica, porém sofreram resfriamentos distintos. Essa comparação é apresentada na Figura 42 (R2D10 versus R4D10).

Observando a Figura 42 percebe-se que ocorreu distinção entre os valores de densidade ótica das duas amostras (R2D10 e R4D10) apenas no ponto 3. Os valores médios de densidade ótica das duas amostras foram comparados com o teste *t Student* com nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$) e esse teste comprovou o fato citado. Com a comparação das medidas de densidade ótica dessas amostras não foi possível afirmar com segurança que o tipo de resfriamento submetido as amostras influenciou na quantidade do efeito *whitening* das amostras das rotas 2 e 4.

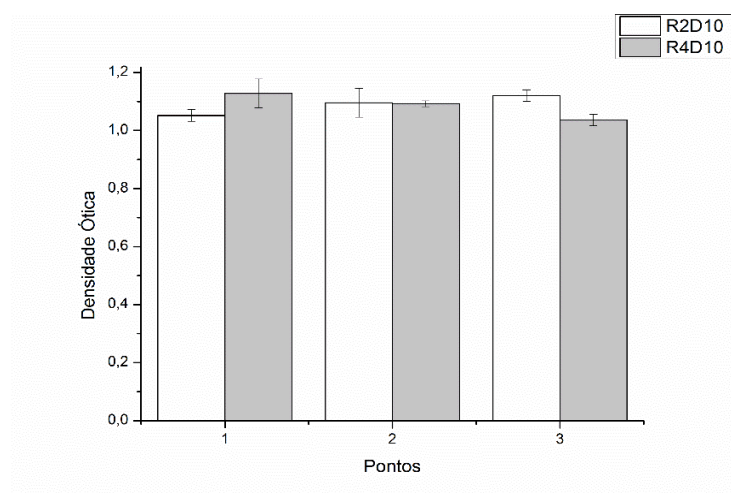


Figura 42 Análise da influência do tipo de resfriamento submetido no grau do efeito *whitening* das amostras R2D10 e R4D10 utilizando medidas de densidade ótica. Como citado no texto essas amostras possuem resfriamentos distintos. Nesse gráfico percebe-se que não ocorreu diferenças significativas nos valores médios de densidade ótica das duas amostras.

Com os resultados obtidos das medidas de densidade ótica foi possível observar que as amostras confeccionadas com os *pellets* do fabricante B apresentaram valores de densidade ótica proporcional ao grau de deformação plástica, visto que quanto maior a deformação mais elevado foi o valor de densidade ótica dessas amostras e esse fato ocorreu para as rotas 2 e 4. Diferentemente das amostras que utilizaram o polímero oriundo do fabricante A com os valores de densidade ótica não foi possível observar esse comportamento de proporcionalidade entre as medidas de densidade ótica e o grau de deformação plástica, porém o ensaio permitiu observar indícios do efeito *whitening* nessas amostras, visto que a análise visual não comprovou o aparecimento do efeito nas amostras das rotas 1 e 3. Então conclui-se que o polímero do fabricante B utilizado nas amostras das rotas 2 e 4 proporcionou a geração do efeito *whitening* de maneira crescente

com o grau de deformação plástica submetido as amostras. Para as amostras que utilizaram o fabricante A na sua confecção conclui-se que foi possível observar índices do efeito *whitening*, porém não foi possível perceber esse comportamento semelhante a amostras das outras duas rotas. Outra resposta obtida foi que com as medidas de densidade ótica não foi possível diferenciar amostras que tiveram resfriamentos distintos.

Com os resultados do ensaio de densidade ótica foi possível realizar uma seleção nas amostras de cada rota. Foram escolhidas as amostras que apresentaram após os testes estatísticos distinção do seu valor médio de densidade ótica em relação ao valor de densidade da amostra padrão de sua rota e que apresentaram distinção quando comparadas com as outras amostras da sua rota. Essa seleção possibilitou realizar a caracterização não destrutiva em amostras que apresentam o efeito *whitening*. Os testes estatísticos realizados nos valores médios de densidade ótica encontram-se apresentados no anexo 3. Na tabela 7 temos apresentado os corpos de prova de cada rota após a realização dessa seleção.

Tabela 7 Corpos de prova selecionados após a realização das medidas de densidade ótica. Após essa seleção foi realizado a caracterização não destrutiva dessas amostras.

Rota	CP's
Rota 1	R1D0/R1D10/R1D13
Rota 2	R2D2/R2D3.5/R2D5/R2D10
Rota 3	R3D0/R3D13
Rota 4	R4D0/R4D2/R4D3.5/R4D5/R4D10

5.4 MEDIDAS DE VELOCIDADE SÔNICA

Neste trabalho foi utilizado medidas de velocidade da onda sônica para caracterizar o efeito *whitening* em amostras de PVDF. Na obtenção do tempo de percurso sônico foi utilizada a correlação cruzada, e em seguida foi determinado a velocidade sônica de cada uma das amostras.

TANAKA *et al.* [28,29] estudaram as características do sinal ultrassônico em polímeros semicristalinos tais como; polipropileno e polietileno. De acordo com esses estudos, a orientação das lamelas, cristalitos, e das cadeias amorfas não atuam como barreiras a propagação da onda ultrassônica, porém defeitos microscópicos como microvazios e

defeitos cristalinos gerados no interior de um material durante o alongamento ocasionam o espalhamento da onda sônica. Vale ressaltar que a principal causa da geração do efeito *whitening* em amostras de polímeros semicristalinos são a ocorrência de microvazios no interior do material [1,22-24]. Então espera-se que amostras com aparecimento do efeito *whitening* tenham velocidades menores do que as amostras sem presença do mesmo efeito (amostras com quantidade de deformação nula). Já foi visto que quanto maior a quantidade de deformação plástica maior a quantidade do efeito *whitening* nas amostras, portanto seria esperado que a velocidade da onda sônica diminua em função do aumento da quantidade do efeito nas amostras.

Nas Figuras 43 e 44 apresenta-se os valores de velocidade sônica obtidos das amostras das rotas 1 e 3 em 3 posições distintas. Observando a Figura 43 percebe-se uma sensível redução dos valores de velocidade da onda sônica em relação ao aumento da quantidade de deformação plástica, ou seja, a velocidade mostrou-se inversamente proporcional a quantidade do efeito *whitening* nas amostras da rota 1.

Observando as Figuras 43 e 44 foi perceptível que a velocidade da onda sônica das amostras das rotas 1 diminuiu com o aumento do grau do efeito *whitening*, porém observa-se que alguns comportamentos inesperados nos valores de velocidade das amostras. Analisando os valores de velocidade da rota 1 percebe-se que no ponto 1 as amostras R1D10 e R1D13 apresentaram o mesmo valor de velocidade da onda sônica e observando os valores de velocidade da rota 3 no ponto 3 nota-se que a velocidade da amostra R3D13 apresentou um valor de velocidade superior ao valor da amostra R3D0 (amostra sem a presença do efeito *whitening*).

Possivelmente esses comportamentos inesperados dos valores de velocidade da onda sônica dessas amostras devem estar relacionados com possíveis mudanças microestruturais do polímero. O PVDF é um polímero semicristalino, ou seja, é constituído de fase cristalina e amorfa. Uma maior quantidade de fase cristalina em um polímero contribuiu para formar uma maior quantidade do efeito *whitening*. As distribuições das fases em um polímero não são uniformes, isto é, em uma amostra uma região pode conter mais fases cristalinas do que em outra, portanto a quantidade do efeito em uma amostra pode não estar distribuída uniformemente. Possivelmente os comportamentos inesperados observados nos valores de velocidade das amostras das

rotas 1 e 3 foram devidos a não uniformidade da quantidade do efeito *whitening* nas amostras. Porém não foi realizado uma análise da quantidade das fases em cada ponto onde o sinal foi capturado, portanto não se tem conhecimento da distribuição destas fases ao longo dos corpos de prova.

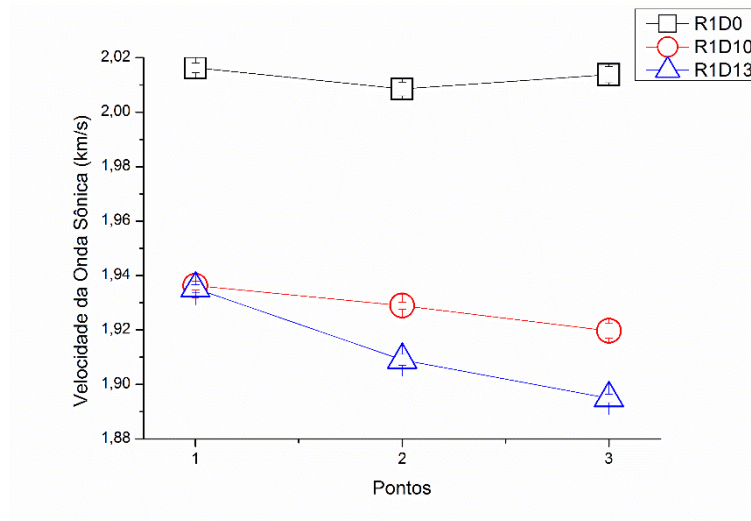


Figura 43 Velocidade Sônica das amostras da Rota 1 (R1D0, R1D10 e R1D13). Neste gráfico temos apresentado as velocidades sônicas das amostras dessa rota em 3 posições distintas. Na figura observa-se que as amostras com a presença do efeito *whitening* (R1D10 e R1D13) apresentaram valores de velocidade sônica menores do que os valores da amostra padrão (R1D0).

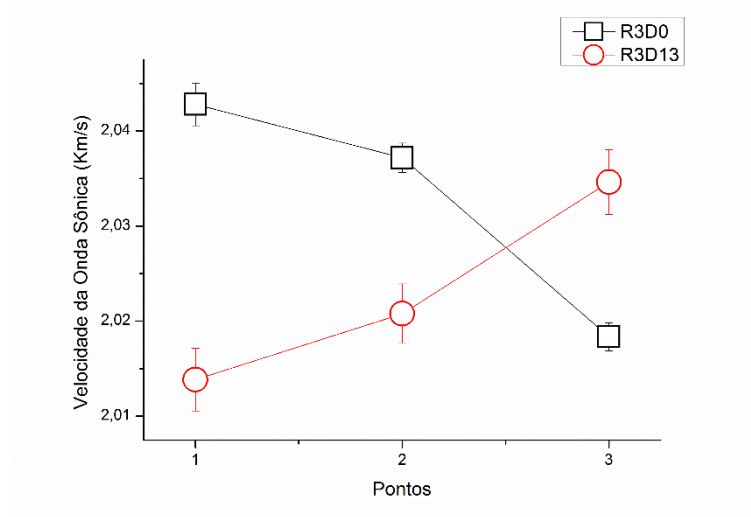


Figura 44 Velocidade Sônica das Amostras da Rota 3 (R3D0 e R3D13). Neste gráfico temos apresentado as velocidades sônicas das amostras dessa rota em 3 posições distintas. Na figura observa-se que a amostra com a presença do efeito *whitening* (R3D13) apresentou valores de velocidade sônica inferiores aos valores de velocidade sônica das amostras padrão apenas nos pontos 1 e 2, porém no ponto 3 a amostra R3D13 apresentou um valor de velocidade sônica superior ao valor da amostra padrão.

No gráfico da Figura 44 percebe-se que os valores de velocidade das duas amostras foram próximos e por isso foram realizados testes estatísticos com o objetivo de se comprar realmente a distinção dos valores. Nos valores acima foram realizados teste t *Student* com

nível de significância de 95%. Os resultados desses testes comprovaram que os valores médios de velocidade da onda sônica são distintos entre si. Os testes estatísticos encontram-se no anexo 5. Para uma melhor interpretação desses resultados seria necessário o estudo da microestrutura das amostras. Utilizar técnicas convencionais de caracterização de polímeros para observar se no interior do material ocorreu alguma mudança que venha ter acarretado o comportamento observado nos valores de velocidade da onda sônica. Essas novas avaliações nas amostras ficaram como sugestões para os próximos trabalhos.

Com o intuito de analisar a influência do resfriamento no grau do efeito *whitening* nas amostras das rotas 1 e 3 foi realizado uma comparação entre os valores de velocidade da onda sônica de duas amostras dessas duas rotas que possuem igual quantidade de deformação plástica e mesmo tipo de *pellets*, porém sofreram resfriamentos distintos na sua confecção. Na Figura 44 temos a comparação das velocidades das amostras R1D13 e R3D13. Como observado nos resultados acima (Figuras 43 e 44) a velocidade sônica foi inversamente proporcional ao grau do efeito *whitening* nas amostras, portanto se o resfriamento submetido a essas duas amostras influenciou na quantidade do efeito *whitening* gerado espera-se que a amostra R1D13 (resfriada ao ar) tenha valores de velocidade sônica menores do que a amostra R3D13 (resfriamento intermediário).

Observando a Figura 45 percebe-se que os valores da velocidade sônica da amostra R1D13 (resfriada ao ar) foram menores do que os valores da amostra R3D13 (resfriamento intermediário) nas 3 diferentes posições. Então conclui-se que as amostras que foram resfriadas diretamente ao ar possuem valores de velocidade da onda sônica inferiores aos das amostras que sofreram um resfriamento intermediário. Com este ensaio foi possível distinguir amostras que foram confeccionadas com o mesmo fabricante e possuem iguais quantidade de deformação plástica, porém sofreram resfriamentos distintos.

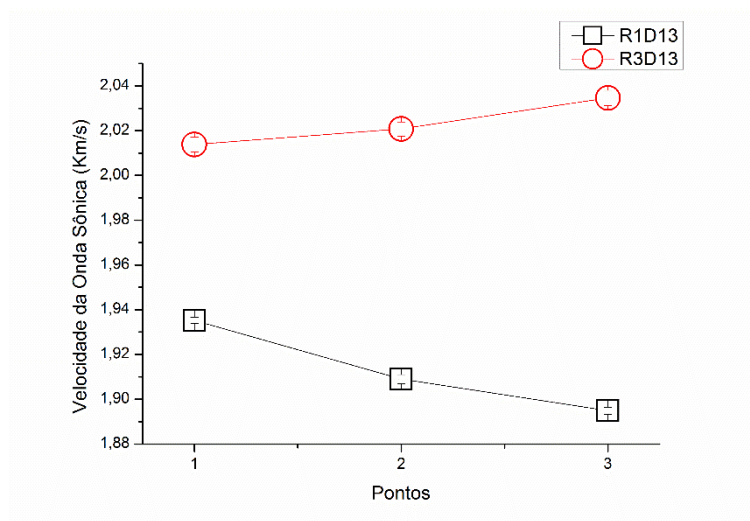


Figura 45 Análise da influência do resfriamento no grau do efeito *whitening* nas amostras das rotas 1 e 3 utilizando medidas de velocidade sônica. Neste gráfico temos duas amostras que foram submetidas a resfriamentos distintos.

Nas Figuras 46 e 47 apresenta-se os valores de velocidade sônica obtidos das amostras das rotas 2 e 4. Como citado acima espera-se que amostras dessas duas rotas com a presença do efeito *whitening* apresentem valores de velocidade da onda sônica menores do que as amostras sem o mesmo efeito. Outro comportamento esperado é de que a velocidade da onda sônica apresente um comportamento inversamente proporcional a quantidade de deformação plástica, ou seja, a velocidade diminua com o aumento do grau de deformação plástica.

Observando as Figura 46 e 47 foi perceptível que os valores de velocidade da onda sônica das amostras das rotas 2 e 4 com a presença do efeito *whitening* sofreram uma sensível redução com o aumento da quantidade de deformação plástica, porém observa-se alguns comportamentos inesperados. Analisando os valores de velocidade da onda sônica apresentados nas duas figuras percebe-se que a amostra R2D3,5 deveria apresentar valores de velocidade maiores do que os da amostra R2D5 e valores de velocidade menores do que os da amostra R2D2, porém isto não foi observado na Figura 46. A amostra R4D2 apresentou nos pontos 1 e 2 valores de velocidades iguais aos da amostra R4D0 e no ponto 3 o seu valor de velocidade foi igual ao da amostra R4D3.5.

Esses comportamentos nos valores de velocidade sônica das duas amostras (R2D3.5 e R4D2) devem estar relacionados as mudanças na microestrutura do material. Como já

relatado as distribuições das fases em um polímero não são uniformes, isto é, em uma amostra uma região pode conter mais fases cristalinas do que em outra, portanto a quantidade do efeito *whitening* em uma amostra pode não estar distribuída uniformemente. Possivelmente os comportamentos inesperados observados nos valores de velocidade da onda sônica dessas amostras foram devidos a não uniformidade da quantidade do efeito *whitening*.

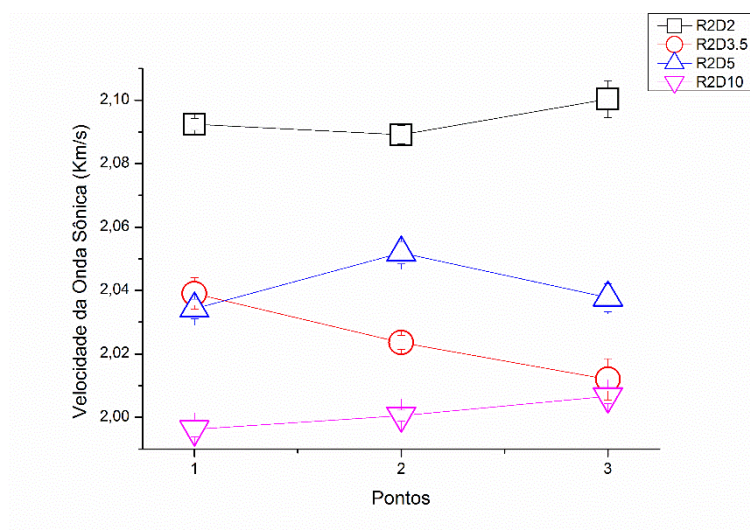


Figura 46 Velocidade Sônica das amostras da Rota 2 (R2D2, R2D3.5, R2D5 e R2D10). Neste gráfico temos apresentado as velocidades sônicas das amostras dessa rota em 3 posições distintas. Na figura observa-se que as amostras com a presença do efeito *whitening* (R2D3.5, R2D5 e R2D10) apresentaram valores de velocidade sônica menores do que os valores da amostra padrão (R2D2).

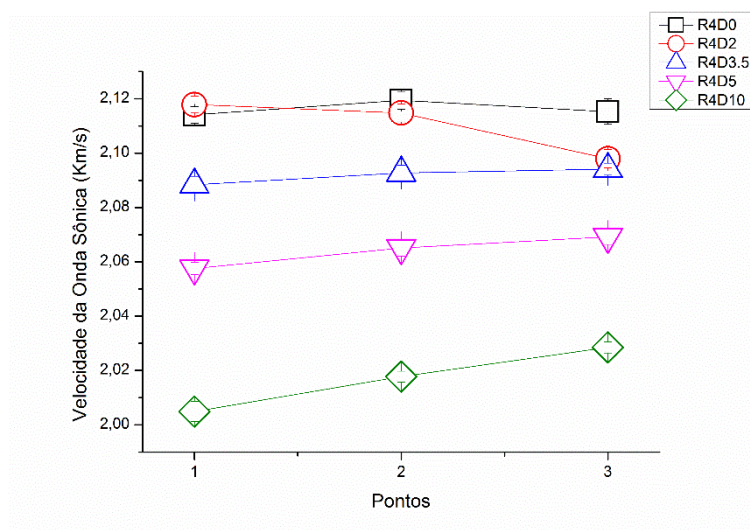


Figura 47 Velocidade Sônica das amostras da Rota 4 (R4D0, R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10). Neste gráfico temos apresentado as velocidades sônicas das amostras dessa rota em 3 posições distintas. Na figura observa-se que as amostras com a presença do efeito *whitening* (R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10) apresentaram valores de velocidade sônica menores do que os valores da amostra padrão (R4D0).

Com o intuito de verificar a influência do resfriamento no grau do efeito *whitening* nas amostras das rotas 2 e 4 foi realizado uma comparação dos valores de velocidade da onda sônica de duas amostras dessas duas rotas. Na Figura 48 temos a comparação das velocidades das amostras R2D10 e R4D10. Essas amostras possuem iguais quantidades de deformação plástica, porém sofreram resfriamentos distintos. Como observado nos resultados acima (Figuras 46 e 47) a velocidade sônica foi inversamente proporcional ao grau do efeito *whitening* nas amostras, portanto se o resfriamento submetido a essas duas amostras influenciou na quantidade do efeito *whitening* gerado espera-se que a amostra R2D10 (resfriada ao ar) tenha valores de velocidade sônica menores do que a amostra R4D10 (resfriamento intermediário).

Observando a Figura 48 percebe-se que os valores da velocidade sônica da amostra R2D10 (resfriada ao ar) foram menores do que os valores da amostra R4D10 (resfriamento intermediário) nas 3 diferentes posições. Então conclui-se que as amostras que foram resfriadas diretamente ao ar possuem valores de velocidade da onda sônica inferiores aos das amostras que sofreram um resfriamento intermediário. Com este ensaio foi possível distinguir amostras que foram confeccionadas com o mesmo fabricante e possuem iguais quantidades de deformação plástica, porém sofreram resfriamentos distintos.

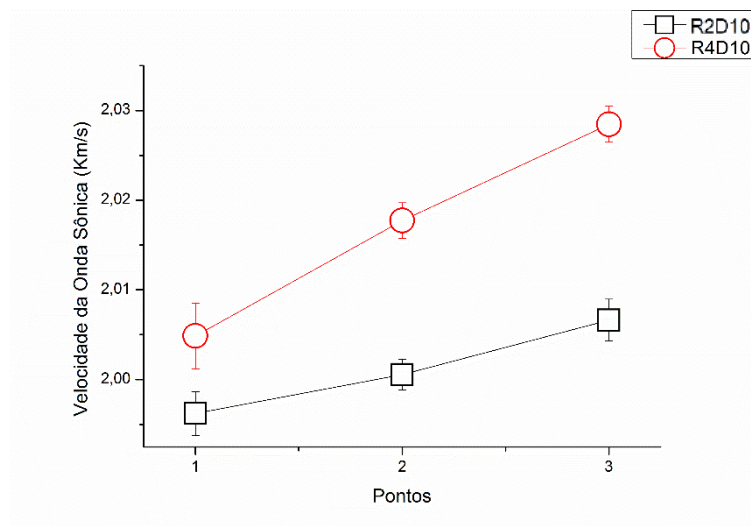


Figura 48 Análise da influência do resfriamento no grau do efeito *whitening* nas amostras 2 e 4 utilizando medidas de velocidade sônica. Neste gráfico temos duas amostras que foram submetidas a resfriamentos distintos.

Os valores de velocidade sônica das amostras de PVDF apresentados nos gráficos acima estão de acordo com os dados reportados na literatura. De acordo com a literatura os valores de velocidade sônica do PVDF devem estar compreendidos no intervalo de (1,5 – 2,6) km/s [57].

Os resultados de velocidade sônica das amostras de PVDF das amostras das 4 rotas apresentaram o mesmo comportamento em relação ao aumento do grau de deformação plástica. Em quase todos os gráficos percebe-se que a velocidade mostrou-se inversamente proporcional ao aumento da quantidade de deformação plástica. As rotas estudadas em suas confecções utilizaram dois tipos de polímeros oriundos de dois fabricantes (fabricante A e fabricante B) e com as respostas obtidas acima percebe-se que não ocorreu diferenças no comportamento da velocidade sônica em função do aumento do grau do efeito *whitening* utilizando polímeros de diferentes fabricantes. Uma conclusão importante desses resultados foi de que a velocidade diminuiu em função do aumento do grau de deformação plástica. Outra observação foi de que com a velocidade da onda sônica a possibilidade de distinguir amostras que sofreram resfriamentos distintos. As amostras que foram resfriadas diretamente ao ar apresentaram valores de velocidades menores do que os valores das amostras que sofreram um resfriamento intermediário antes de serem resfriadas ao ar.

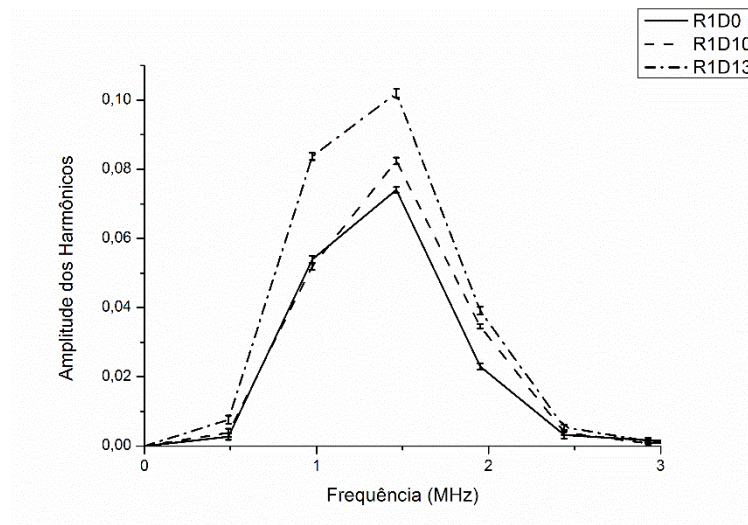
5.5 TRANSFORMADA DE FOURIER DO ECO DE FUNDO

A transformada de Fourier é uma ferramenta matemática bastante utilizada em processamento de sinais ultrassônico e possibilita analisar o sinal ultrassônico no domínio das frequências. Nesse trabalho foi realizada a transformada de Fourier do eco de fundo das amostras de PVDF de cada rota. Os gráficos apresentados a seguir têm no eixo das ordenadas as amplitudes dos harmônicos e no eixo das abscissas as suas respectivas frequências.

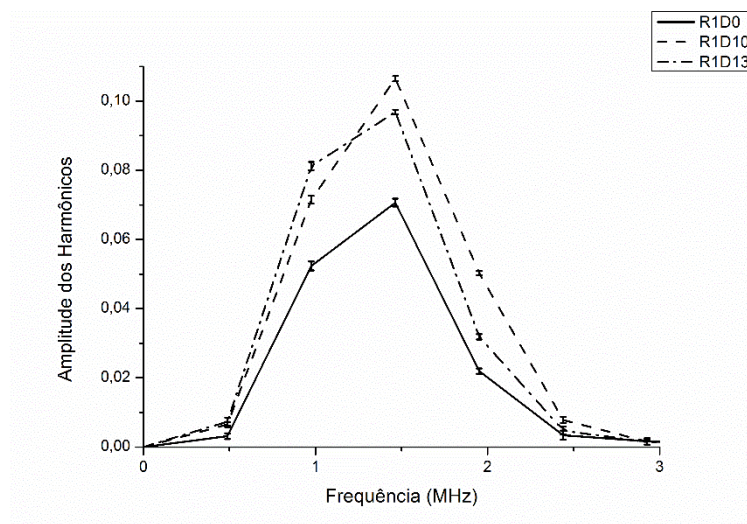
Na Figura 49 são apresentados os espectros de Fourier do eco de fundo das amostras da rota 1. Cada gráfico dessa figura contém os espectros de cada uma das amostras dessa rota em uma determinada posição. Observando os gráficos apresentados na Figura 49 percebe-se que os espectros de Fourier do eco de fundo das amostras não apresentam um tipo de padrão, ou seja, os espectros não apresentam uma tendência em relação ao

aumento da quantidade de deformação plástica. Analisando as Figuras 49 (a) e (c) percebe-se que as amplitudes dos espectros dos ecos seguem a ordem decrescente ($R1D13 > R1D10 > R1D0$), porém observando a Figura 49 (b) a ordem decrescente dos espectros dos ecos foi diferente ($R1D10 > R1D13 > R1D0$). Com a análise dos gráficos constata-se claramente que não existe um padrão dos espectros dos ecos ao longo da linha de captura dos sinais. Uma observação é de que as amplitudes dos espectros dos ecos de fundo das amostras que apresentam o efeito *whitening* (R1D10 e R1D13) foram superiores em relação as amplitudes do espectro da amostra sem a presença do efeito (R1D0) nas 3 diferentes posições. Nessas amostras a análise Fourier mostrou-se uma ferramenta qualitativa em caracterizar o efeito *whitening*, ou seja, foi possível apenas diferenciar amostras que apresentam o efeito *whitening* de amostras sem a presença do mesmo efeito.

(a)



(b)



(c)

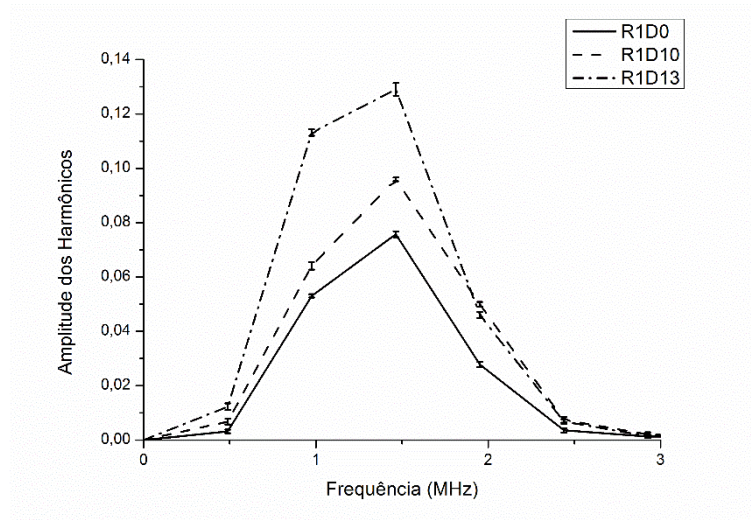


Figura 49 Ecos de fundo das amostras da rota 1 (R1D0, R1D10 e R1D13) no domínio das frequências. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. Observando os gráficos percebe-se que os espectros de Fourier das amostras não apresentaram um determinado padrão. As amostras com a presença do efeito *whitening* (R1D10 e R1D13) apresentaram amplitudes do espectro de Fourier superiores as amplitudes do espectro da amostra padrão (R1D0).

Na Figura 50 temos apresentados os espectros de Fourier do eco de fundo das amostras da rota 3. Cada um dos gráficos dessa figura contém os espectros de cada uma das amostras em uma determinada posição.

Analisando os gráficos apresentados na Figura 50 percebe-se que os espectros dos ecos de fundo das amostras não apresentam um padrão, portanto os espectros não apresentam uma tendência em relação ao aumento da quantidade de deformação plástica. Observando as Figuras 50 (b) e (c) nota-se que os espectros dos ecos de fundo das amostras da rota 3 seguem uma ordem decrescente ($R3D13 > R3D10$) e foi possível notar que na Figura 50 (a) a ordem dos espectros dos ecos foi diferente ($R3D0 > R3D13$). Observa-se nos gráficos claramente que não existiu um padrão dos espectros dos ecos ao longo da linha de captura dos sinais. A análise de Fourier do eco de fundo das amostras da rota 3 não apresentou respostas conclusivas em caracterizar o efeito *whitening*.

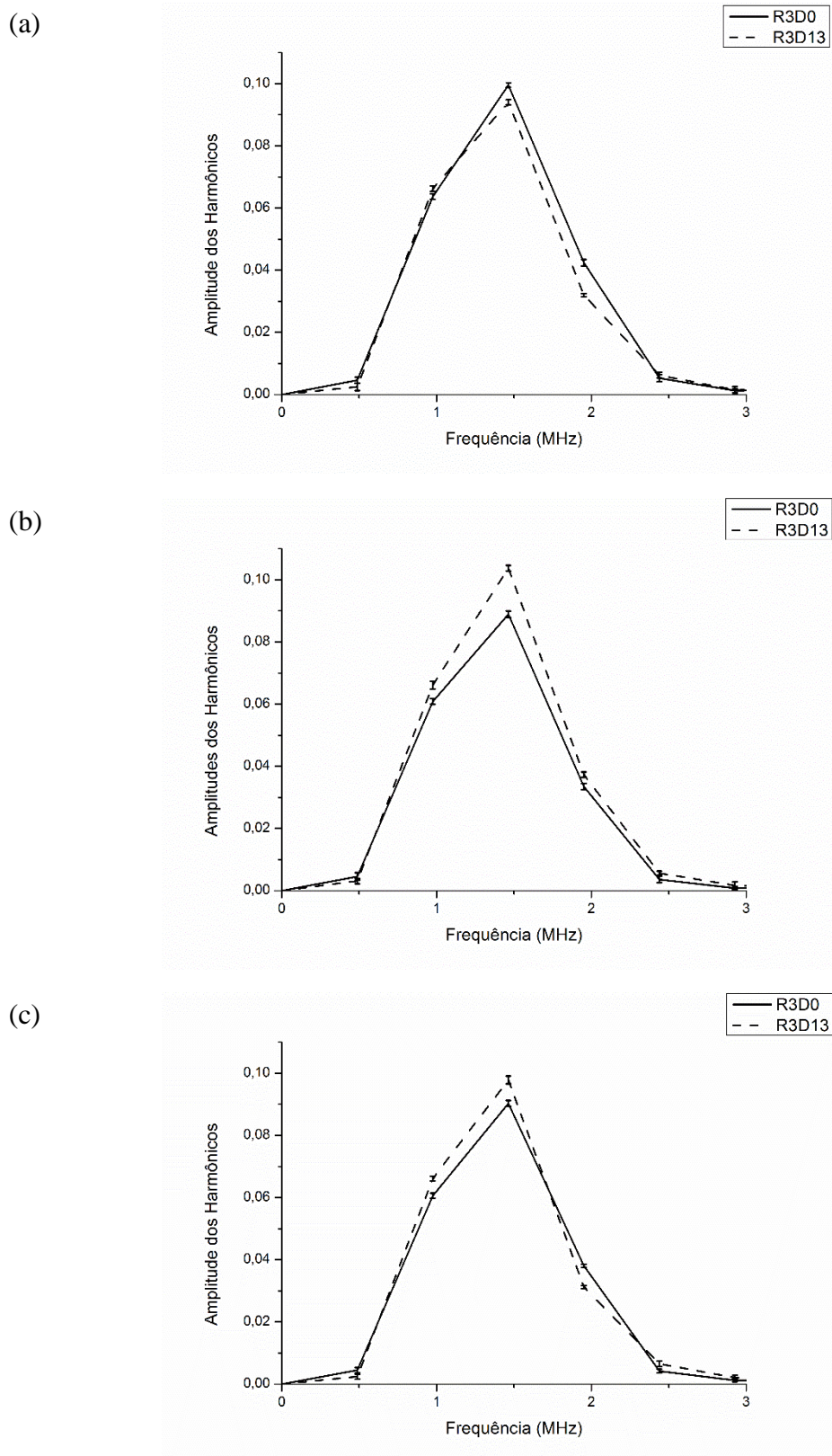
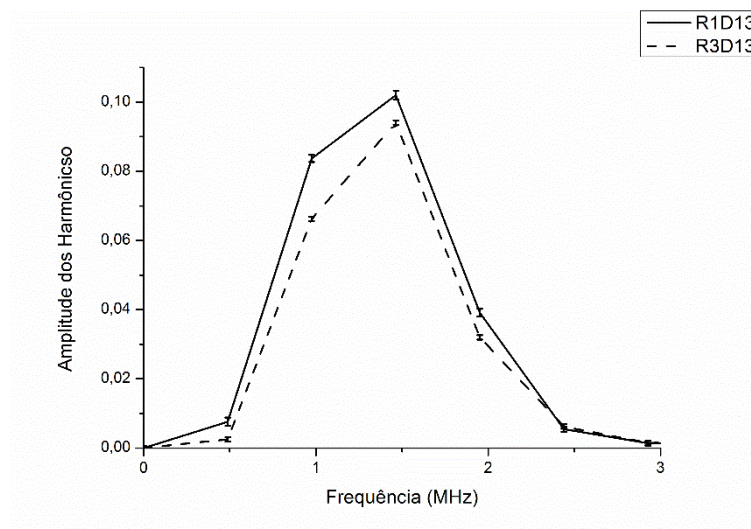


Figura 50 Ecos de fundo das amostras da rota 3 (R3D0 e R3D13) no domínio das frequências. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. Observando os gráficos percebe-se que os espectros de Fourier das amostras não apresentaram um determinado padrão. As amplitudes dos espectros da amostra com a presença do efeito *whitening* (R3D13) não apresentou diferenças significativas em relação as amplitudes dos espectros da amostra padrão (R3D0).

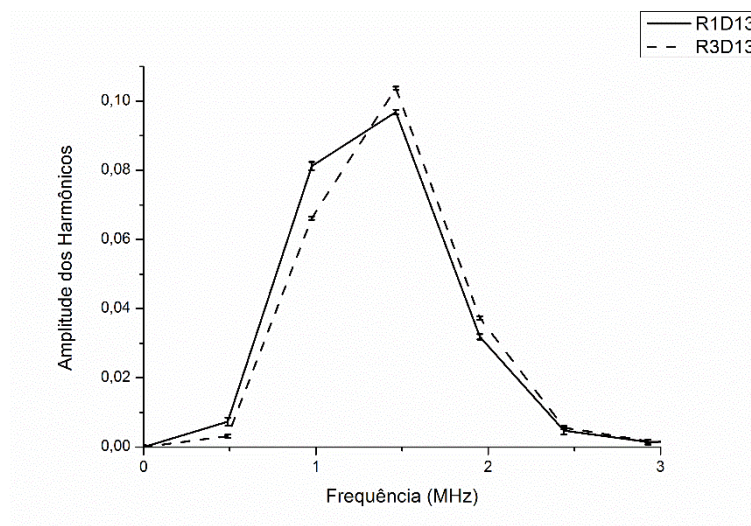
Com o objetivo de analisar a influência do resfriamento na geração do efeito *whitening* das amostras de PVDF foi realizada a comparação dos espectros de duas amostras que possuem iguais quantidades de deformação plástica, porém sofreram resfriamentos distintos. A amostra R1D13 foi resfriada diretamente ao ar e a amostra R1D13 sofreu um resfriamento intermediário. Na Figura 51 apresenta-se a comparação das amplitudes dos espectros de Fourier do eco de fundo dessas duas amostras em 3 posições distintas.

Observando as Figuras 51 (a) e (c) percebe-se que nos pontos 1 e 3 as amplitudes do espectro da amostra R1D13 foram superiores as da amostra R3D13. Observa-se na Figura 51 (b) que no ponto 2 que as amplitudes do espectro da amostra R1D13 foram inferiores aos da amplitude do espectro da amostra R3D13. Com os espectros de Fourier do eco de fundo dessas amostras não foi possível obter respostas conclusivas em relação ao resfriamento submetidos as amostras.

(a)



(b)



(c)

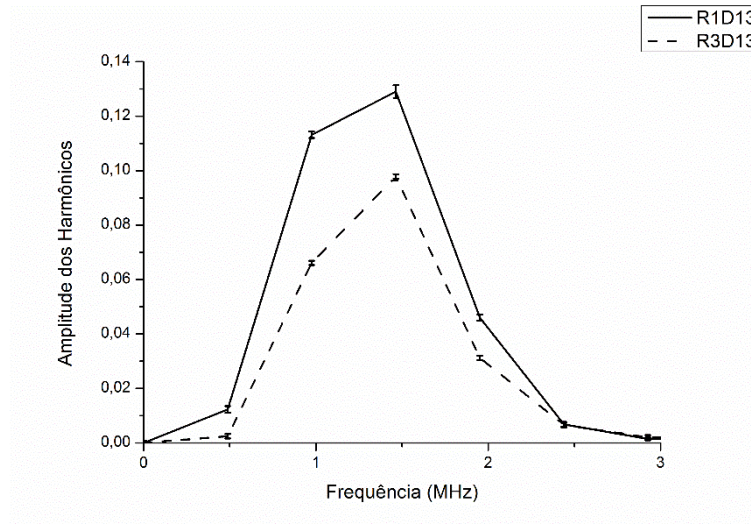
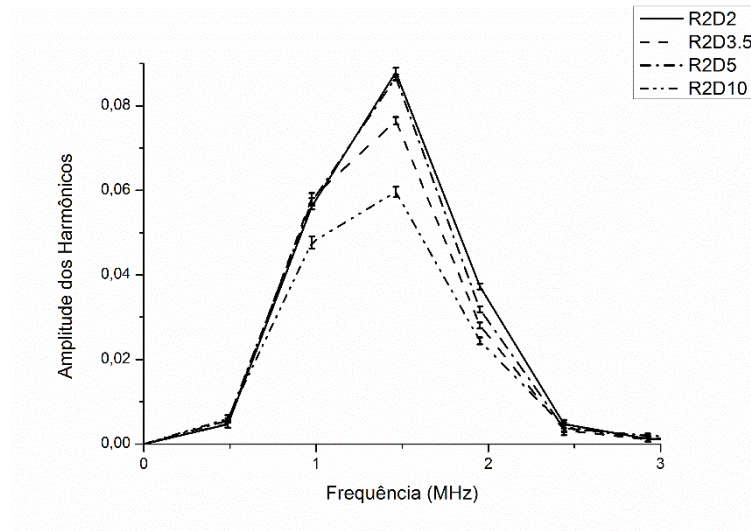


Figura 51 Análise da influência do resfriamento no grau do efeito *whitening* nas amostras 1 e 3 utilizando espectros de Fourier do eco de fundo das amostras R1D13 e R3D13. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. Nesses gráficos buscou-se avaliar a influência do resfriamento imposto nas amostras no grau do efeito *whitening*. De posse dos gráficos não foi possível tirar repostas conclusivas dessa influência.

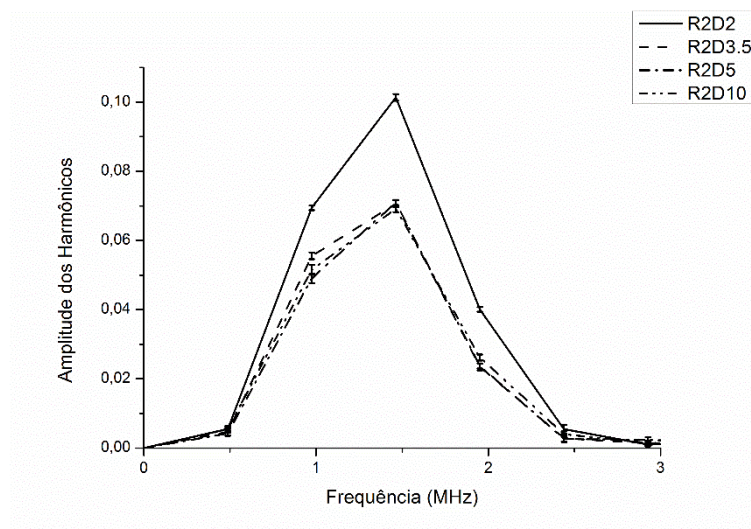
Na Figura 52 são apresentados os espectros de Fourier do eco de fundo das amostras da rota 2. Cada um dos gráficos dessa figura contém os espectros de cada uma das amostras em uma determinada posição.

Analisando os gráficos apresentados na Figura 52 percebe-se que os espectros dos ecos de fundo das amostras desta rota não apresentam um padrão, portanto os espectros não apresentam uma tendência em relação ao aumento da quantidade de deformação plástica. Observa-se que as amplitudes dos espectros das amostras com a presença do efeito *whitening* (R2D3.5, R2D5 e R2D10) foram inferiores as amplitudes do espectro da amostra R2D2 (amostra padrão). Nas amostras da rota 2 percebe-se que a análise Fourier foi uma ferramenta qualitativa em caracterizar o efeito *whitening*, ou seja, a análise de Fourier para a rota 2 consegue distinguir apenas amostras com o efeito *whitening* da amostra padrão (R2D2).

(a)



(b)



(c)

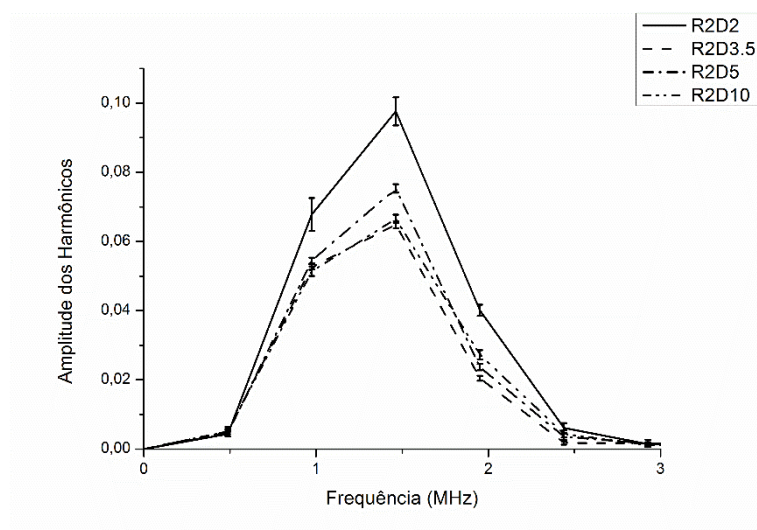
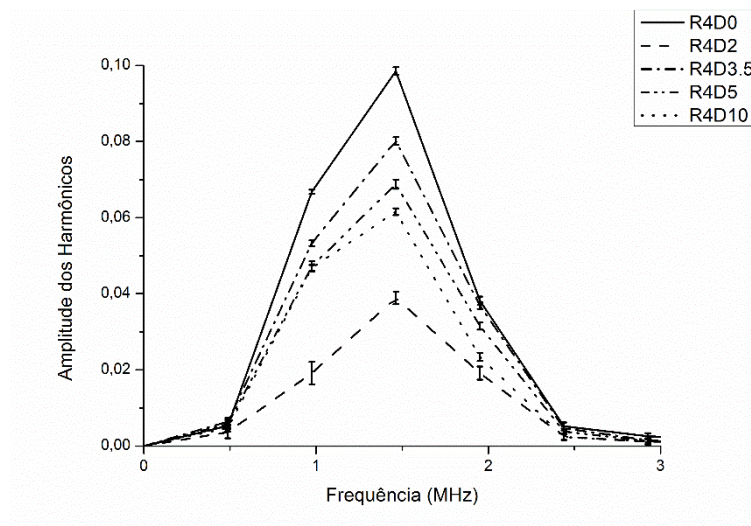


Figura 52 Ecos de fundo das amostras da rota 2 (R2D2, R2D3.5, R2D5 e R2D10) no domínio das frequências. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. Observando os gráficos percebe-se que os espectros de Fourier das amostras não apresentaram um determinado padrão. As amostras com a presença do efeito *whitening* (R2D3.5, R2D5 e R2D10) apresentaram amplitudes de seus espectros de Fourier inferiores as amplitudes dos espectros da amostra padrão (R2D2).

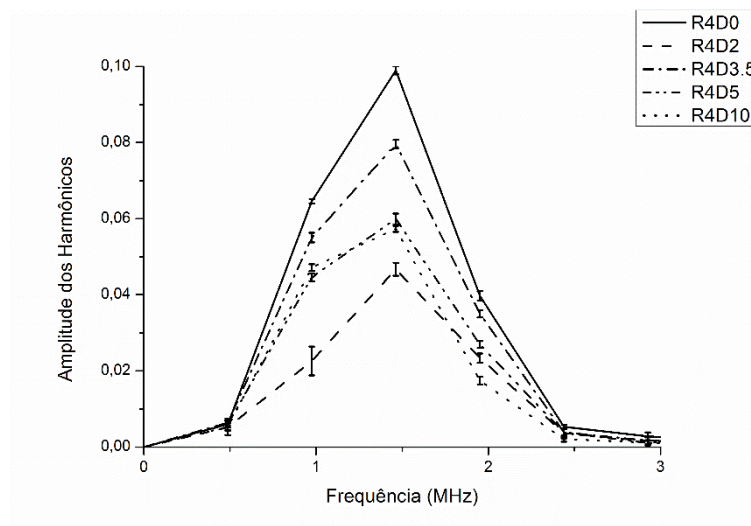
Na Figura 53 são apresentados os espectros de Fourier do eco de fundo das amostras da rota 4. Cada um dos gráficos dessa figura contém os espectros de cada uma das amostras em uma determinada posição.

Analisando os gráficos apresentados na Figura 53 percebe-se que os espectros dos ecos de fundo das amostras não apresentam um padrão, portanto os espectros não mostraram uma tendência em relação ao aumento da quantidade de deformação plástica. Nos gráficos apresentados na Figura 53 observa-se que as amplitudes dos espectros das amostras com a presença do efeito *whitening* (R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10) foram inferiores as amplitudes do espectro da amostra sem a presença do efeito (R4D0). Com a transformada de Fourier do eco de fundo das amostras da rota 4 foi possível distinguir amostras com o efeito *whitening* da amostras sem a presença do efeito. A análise de Fourier nesta rota mostrou-se uma ferramenta qualitativa.

(a)



(b)



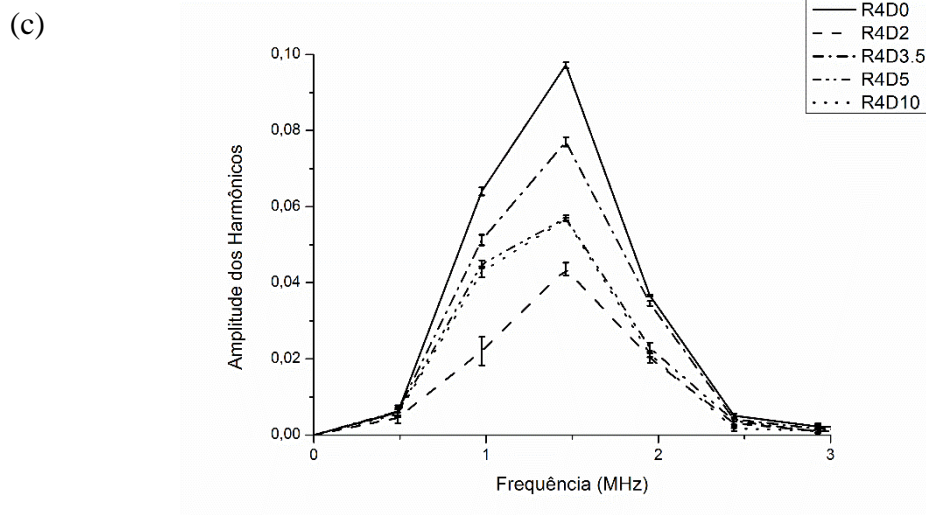


Figura 53 Ecos de fundo das amostras da rota 4 (R4D0, R4D2, R2D3.5, R2D5 e R2D10) no domínio das frequências. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. Observando os gráficos percebe-se que os espectros de Fourier das amostras não apresentaram um determinado padrão. As amostras com a presença do efeito *whitening* (R4D2, R2D3.5, R2D5 e R2D10) apresentaram amplitudes de seus espectros de Fourier inferiores as amplitudes dos espectros da amostra padrão (R4D0).

Com o objetivo de analisar a influência do resfriamento submetido nas amostras na geração do efeito *whitening* foi realizada a comparação dos espectros de duas amostras que possuem iguais quantidades de deformação plástica, porém sofreram resfriamentos distintos. A amostra R2D10 foi resfriada diretamente ao ar e a amostra R4D10 sofreu um resfriamento intermediário. Na Figura 54 apresenta-se a comparação das amplitudes dos espectros de Fourier do eco de fundo dessas duas amostras em 3 posições distintas.

Observando as Figura 54 (b) e (c) percebe-se que nos pontos 2 e 3 as amplitudes do espectro da amostra R2D10 foram superiores as amplitudes do espectro da amostra R4D10. Na Figura 54 (a) foi observado que as amplitudes do espectro não apresentam diferenças significativas. Devido ao fato de não observar-se um determinado padrão dos espectros dessas duas amostras não foi possível obter uma resposta conclusiva sobre a influência do resfriamento nessas duas amostras.

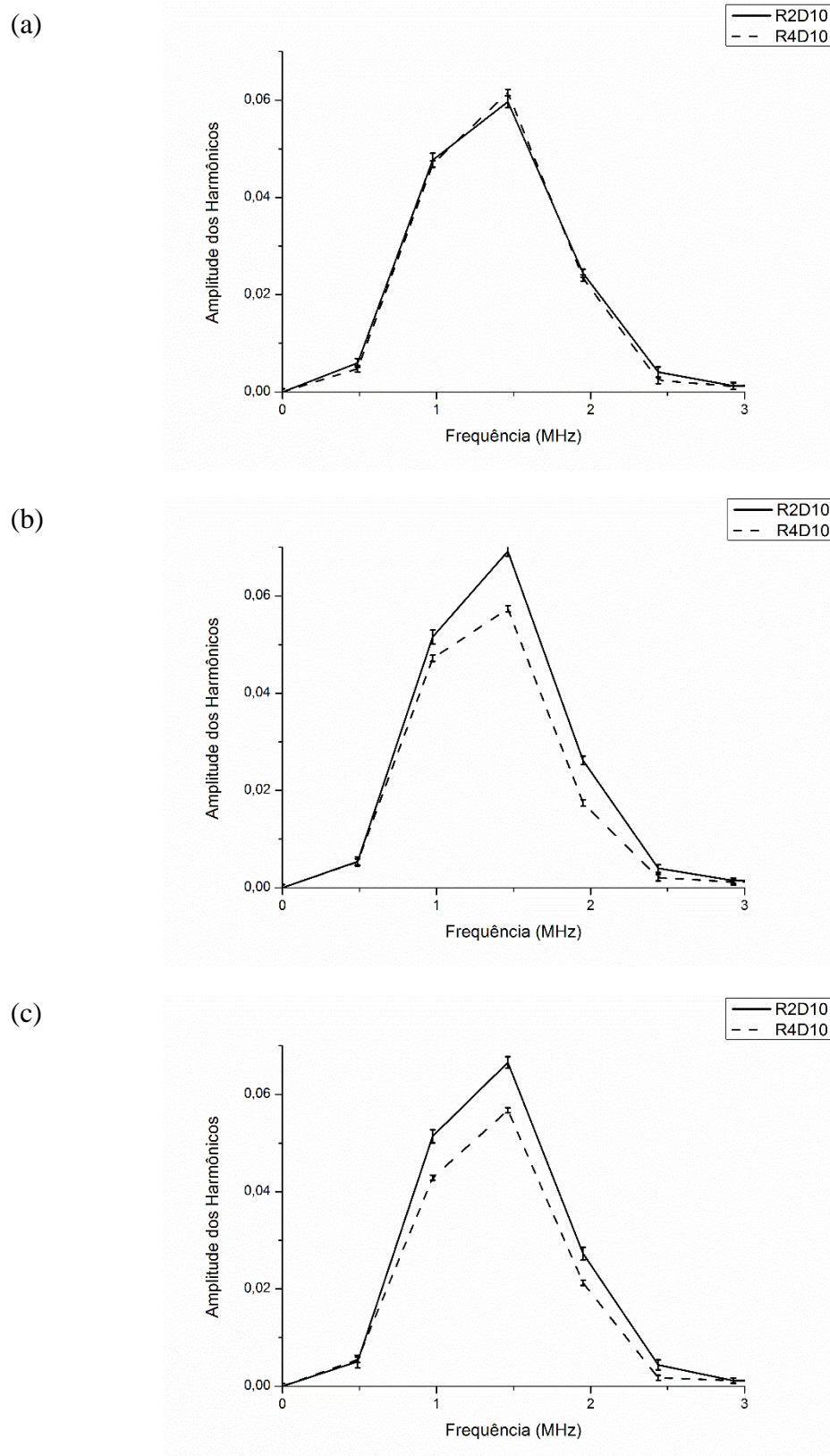


Figura 54 Análise da influência do resfriamento no grau do efeito *whitening* nas amostras 2 e 4 utilizando espectros de Fourier do eco de fundo das amostras R2D10 e R4D10. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. Nesses gráficos buscou-se avaliar a influência do resfriamento imposto nas amostras no grau do efeito *whitening*. De posse dos gráficos não foi possível tirar repostas conclusivas dessa influência.

Os espectros das amostras com a presença do efeito *whitening* mostraram um comportamento incoerente em diferentes posições das amostras. Existem duas explicações prováveis para as respostas obtidas com a análise de Fourier das amostras com a presença do efeito. A primeira delas foi possivelmente algum tipo de erro no sistema de captura dos sinais e a segunda possível explicação foi a ocorrência de uma distribuição não uniforme da quantidade do efeito *whitening* ao longo das amostras.

Um bom teste para analisar o sistema de aquisição dos sinais foi observar o espectro de Fourier do eco de entrada em diferentes posições. Na ocorrência de diferenças significativas desses espectros temos provavelmente algum erro na montagem do sistema de captura dos sinais, portanto espera-se que os espectros de Fourier do eco de entrada em diferentes posições de uma amostra sejam iguais. Com intuito de averiguar a possibilidade de erro no sistema de captura dos sinais foram realizadas a transformada de Fourier do eco de entrada da amostra R1D0 em 3 diferentes posições. Na Figura 55 apresenta-se a análise de Fourier do eco de entrada dessa amostra.

Analisando os espectros apresentados na Figura 55 percebe-se que não ocorreu diferenças significativas das amplitudes dos espectros do eco de entrada nas 3 diferentes posições da amostra. Portanto conclui-se que não ocorreu possíveis erros devido no sistema de captura dos sinais.

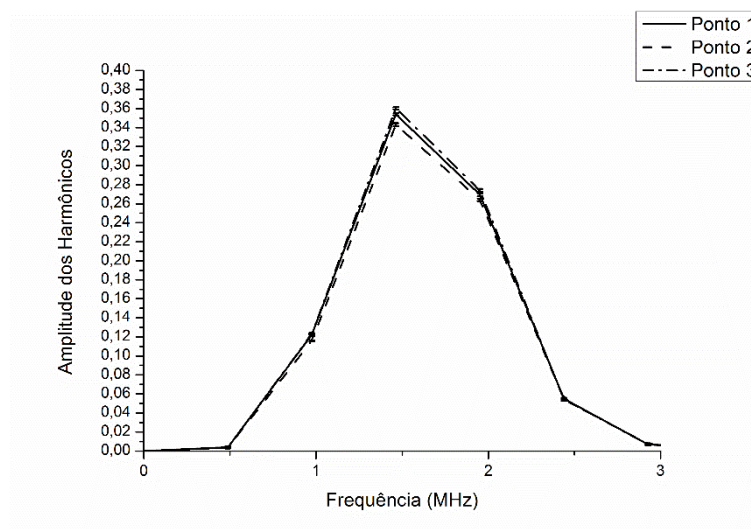


Figura 55 Ecos de entrada da amostra R1D0 no domínio das frequências em 3 posições distintas. Esse gráfico buscou averiguar possíveis erros do sistema de captura do sinal. Com os espectros de Fourier dessa amostra foi possível observar que o sistema de captura dos sinais não apresentou algum erro.

Gerou-se o efeito *whitening* a partir de ensaio mecânico de tração. Como relatado na seção de metodologia. Possivelmente as amostras apresentaram regiões com diferentes espessuras. Uma amostra que apresenta regiões com diferentes espessuras possivelmente tenderá a forma quantidades diferentes do efeito *whitening*. A geração do efeito *whitening* é sensível ao estado de tensão do material. Mudanças na espessura em diferentes regiões de uma amostra ocasionam desigualdades nos estados de tensões em diferentes regiões das amostras. Ocorrendo mudanças de espessura geradas na etapa de confecção das amostras teremos quantidades diferentes do efeito *whitening* em uma mesma amostra, então essa possa ser uma explicação para as respostas obtidas com a análise de Fourier das amostras de PVDF.

Uma outra explicação das respostas da análise de Fourier deve estar ligado a mudanças que ocorrem devido a fatores microestruturais (distribuição das fases) ao longo de diferentes regiões das amostras. Possivelmente em algumas regiões das amostras as quantidades de fases cristalinas e amorfas não foram igualitárias. Uma região de uma amostra com maior quantidade de fase cristalina tende a apresentar uma maior quantidade do efeito *whitening*. Com isso supõe-se que a distribuição do efeito *whitening* não foi uniforme ao longo das amostras, devido ao fato que o espectro de Fourier das amostras com a presença do efeito *whitening* não apresentaram uma padrão ao longo de diferentes posições onde o sinal ultrassônico foi capturado. Possivelmente essa não uniformidade do grau do efeito nas amostras de PVDF influenciou nas respostas obtidas na análise de Fourier. Porém para uma comprovação da distribuição de fases ao longo de diferentes regiões nas amostras seria necessário a realização de ensaios convencionais na caracterização de matérias poliméricos.

Com as respostas obtidas na análise de Fourier percebe-se que amostras das rotas 1,2 e 4 que utilizaram diferentes fabricantes não mostram algum tipo de padrão dos espectros de Fourier em relação ao aumento do grau de deformação plástica. Observando os espectros dessas amostras conclui-se que as amostras com a presença do efeito *whitening* tiveram os seus espectros distintos aos espectros das amostras padrões. As repostas das rotas 2 e 4 que utilizaram o polímero oriundo do fabricante B percebe-se que as amostras com o efeito *whitening* apresentaram as amplitudes dos espectros de Fourier inferiores ao espectro das amostras padrões. Diferentemente das amostras da rota 1 que utilizaram o polímero do fabricante A e os espectros dessas amostras com o efeito *whitening*

apresentaram amplitudes dos espectros superiores as amplitudes do espectro da amostra sem a presença do efeito. Uma outra conclusão foi de que com análise de Fourier não foi possível caracterizar o efeito *whitening* nas amostras da rota 3. Em relação à influência do resfriamento impostos as amostras no grau do efeito não foi possível com a transformada de Fourier obter respostas conclusivas dessa influência. Uma conclusão clara das repostas acima foi de que a análise de Fourier das amostras de PVDF mostrou-se uma ferramenta qualitativa em caracterizar o efeito *whitening*.

5.6 MOMENTO DE SEGUNDA ORDEM

O momento de segunda ordem é uma ferramenta matemática que possibilita avaliar a transformada de Fourier do eco de fundo em uma determinada faixa de frequência. O momento de segunda ordem foi utilizado com o objetivo de comparar as amostras com a presença do efeito *whitening* das amostras sem o efeito. Nas figuras a seguir são apresentados os gráficos do momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras de cada rota. Em cada gráfico temos os valores de momento de duas amostras em 3 posições diferentes, onde o sinal ultrassônico foi capturado.

Na Figura 56 temos apresentados os valores do momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 1. Observando a Figura 56 percebe-se que as amostras com a presença do efeito *whitening* (R1D10 e R1D13) apresentaram valores maiores de momento de segunda ordem do que os valores da amostra padrão (R1D0). Analisando a Figura 56 (a) nota-se que os valores de momento no ponto 1 não apresentaram diferenças significativas, porém nos pontos 2 e 3 observa-se uma distinção dos valores de momento. Na Figura 56 (b) verifica-se que os valores de momento da amostra com o efeito *whitening* (R1D13) foram superiores aos valores da amostra R1D0. Nesta rota com o momento de segunda ordem do eco de fundo foi possível distinguir as amostras com a presença do efeito *whitening* da amostra sem a presença do mesmo.

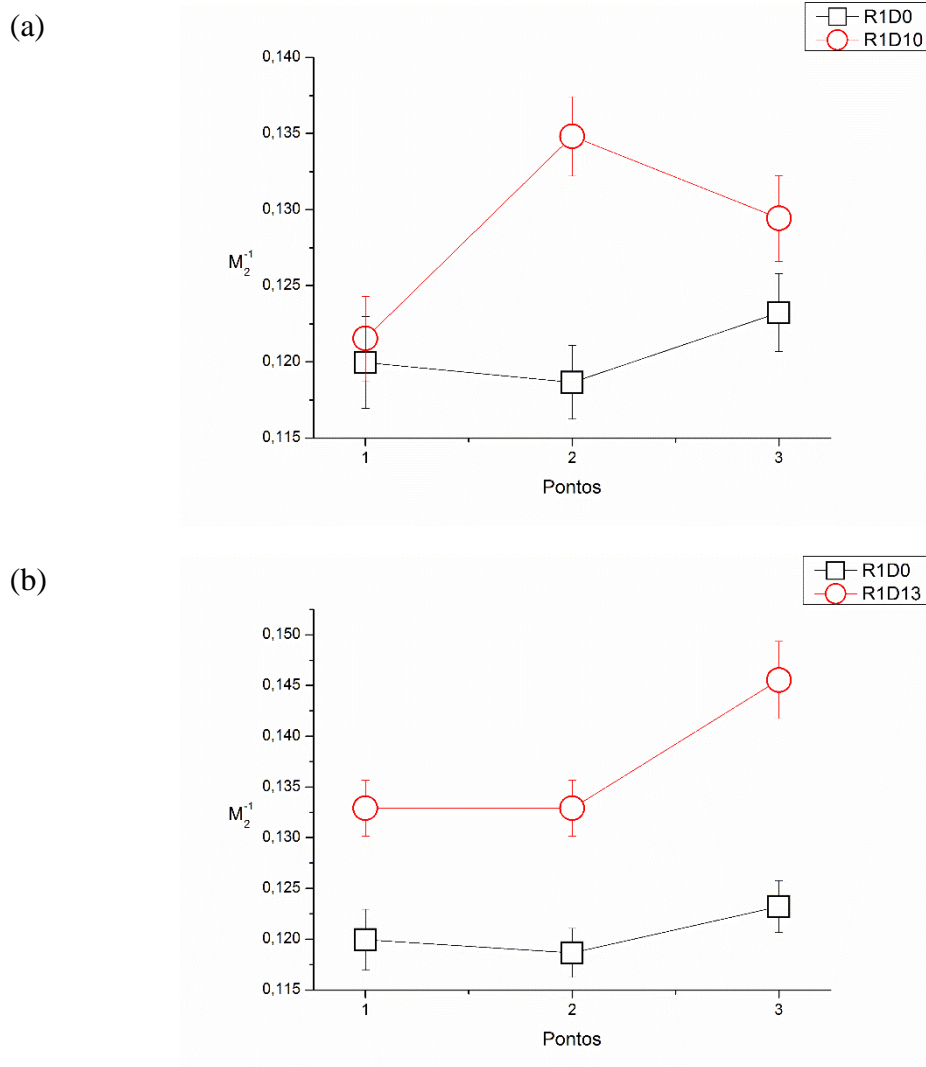
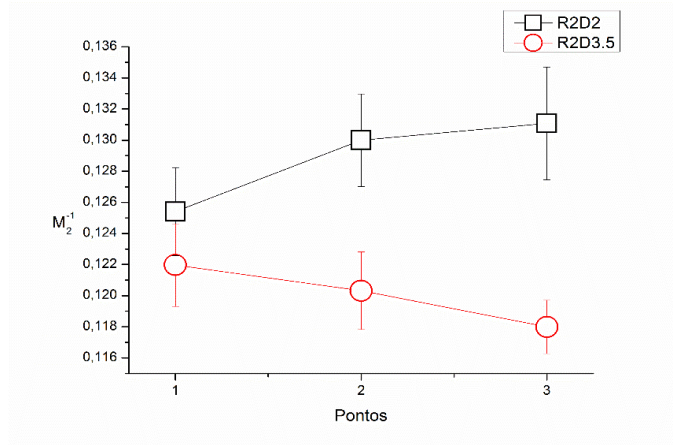


Figura 56 Momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 1 (R1D0, R1D10 e R1D13). (a) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R1D0 *versus* R1D10 em 3 diferentes posições. (b) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R1D0 *versus* R1D13 em 3 diferentes posições.

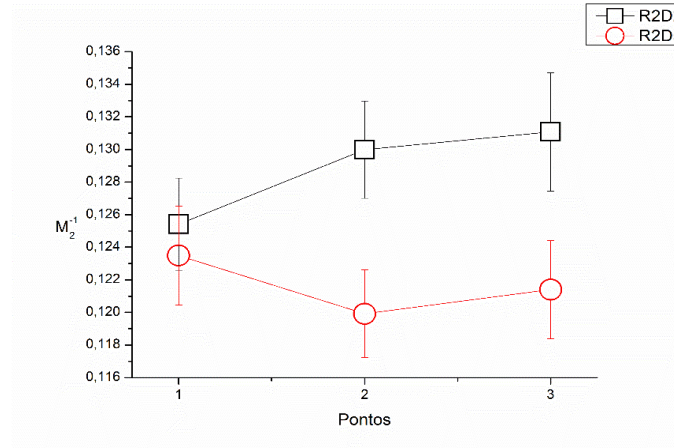
Na Figura 57 apresenta-se os valores do momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 2. Observando os gráficos apresentados na Figura 57 percebe-se que os valores de momento das amostras com a presença do efeito *whitening* (R2D3.5, R2D5 e R2D10) foram inferiores aos valores do momento da amostra padrão (R2D2). Observando os gráficos (a) e (b) da Figura 57 nota-se que no ponto 1 não ocorreu distinção dos valores de momento das amostras com o efeito *whitening* em relação aos valores da amostra padrão nesse ponto, porém nos pontos 2 e 3 as amostras com o efeito apresentam valores de momento inferiores aos valores da amostra padrão. No gráfico (c) da Figura 57 percebe-se que a amostra com a presença do efeito apresentou valores de momento menores que os valores da amostra padrão. As amostras da rota 2 com a

presença do efeito *whitening* apresentam valores de momento inferiores aos valores do momento da amostra padrão.

(a)



(b)



(c)

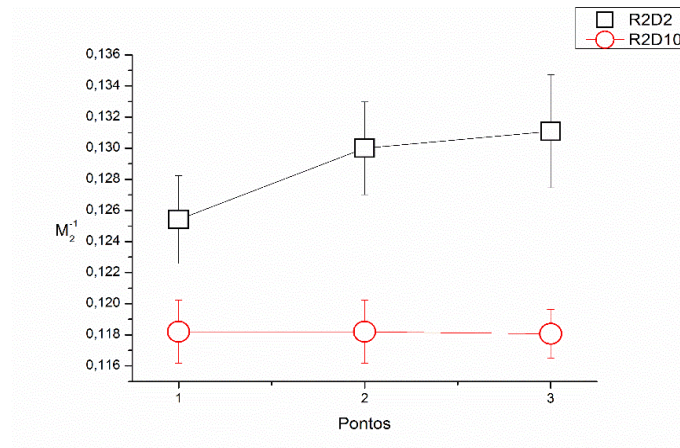


Figura 57 Momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 2 (R2D2, R2D3.5, R2D5 e R2D10). (a) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R2D2 *versus* R2D3.5 em 3 diferentes posições. (b) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R2D2 *versus* R2D5 (c) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R2D2 *versus* R2D10.

Na Figura 58 temos apresentados os valores do momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 3. Observando a Figura 58 percebe-se que os valores de momento das duas amostras (R3D0 e R3D13) não apresentaram distinção dos seus valores em nenhuma das 3 diferentes posições. Com o momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras não foi possível verificar diferenças entre a amostra com a presença do efeito *whitening* da amostra sem esse efeito.

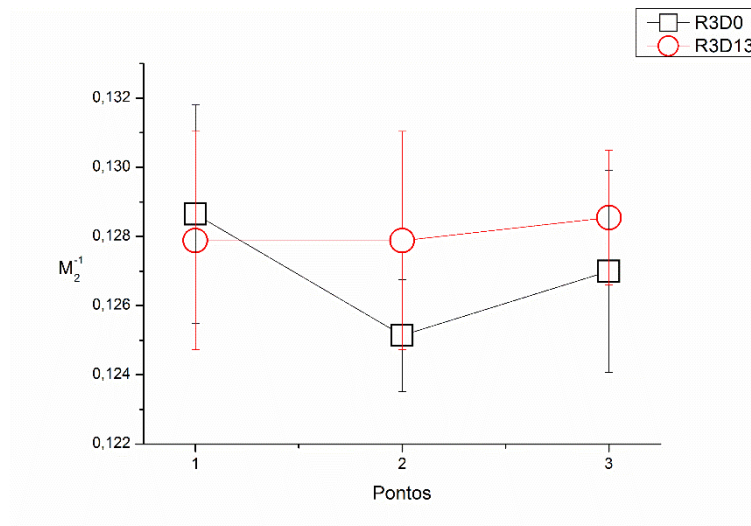
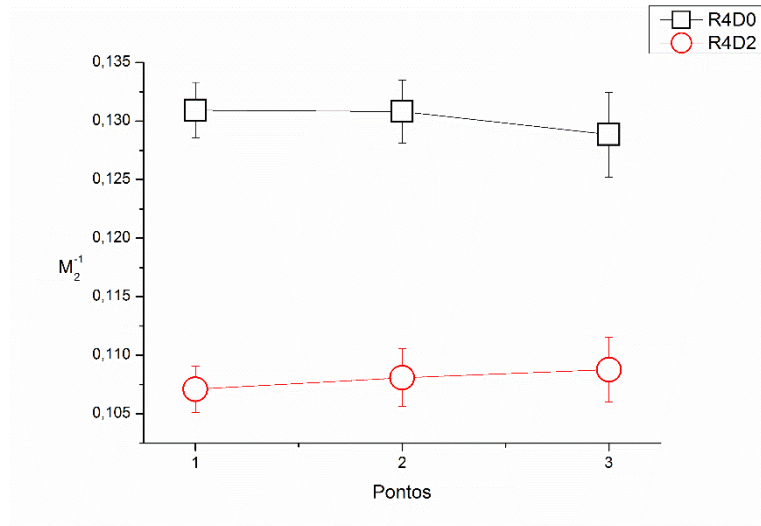


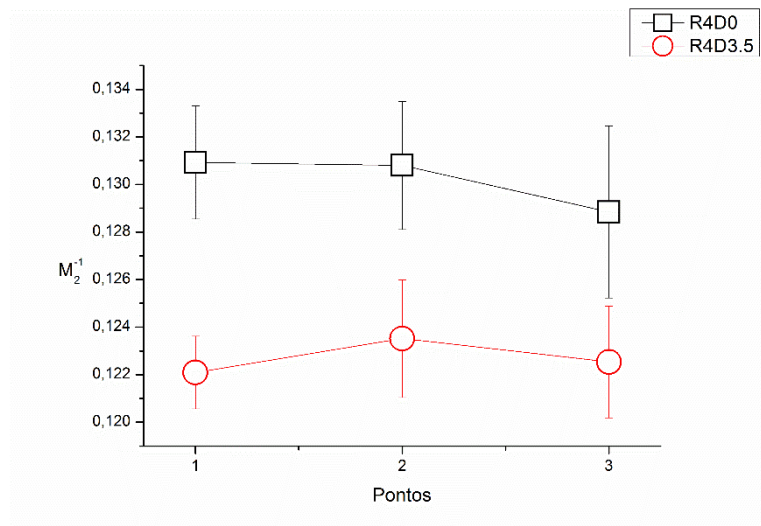
Figura 58 Momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 3 (R3D0 e R3D13). Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R3D0 *versus* R3D13 em 3 diferentes posições.

Na Figura 59 temos apresentados os valores do momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 4. Observando os gráficos apresentados na Figura 59 constata-se que os valores de momento das amostras com a presença do efeito *whitening* (R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10) foram distintos dos valores do momento da amostra padrão (R4D0). Analisando o momento em 3 posições diferentes percebe-se que os valores de momento de segunda ordem das amostras com o efeito *whitening* apresentaram valores inferiores aos valores do momento da amostra padrão. Nesta rota com o momento de segunda ordem do eco de fundo foi possível distinguir as amostras com a presença do efeito *whitening* das amostras sem a presença do mesmo efeito.

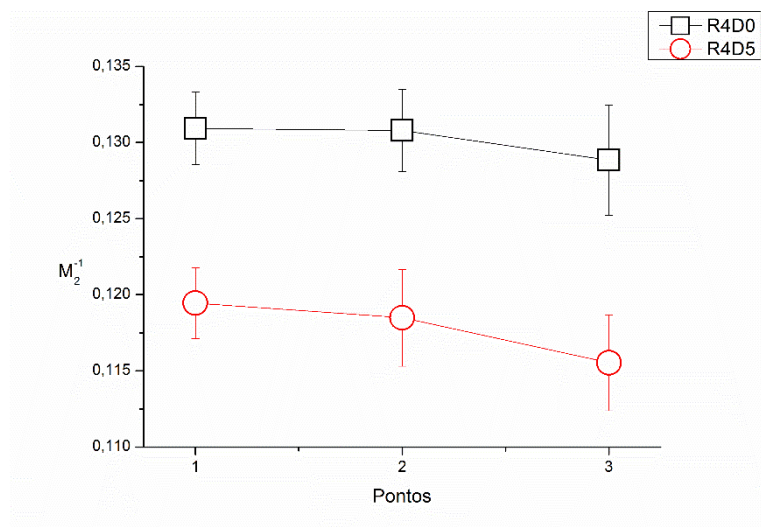
(a)



(b)



(c)



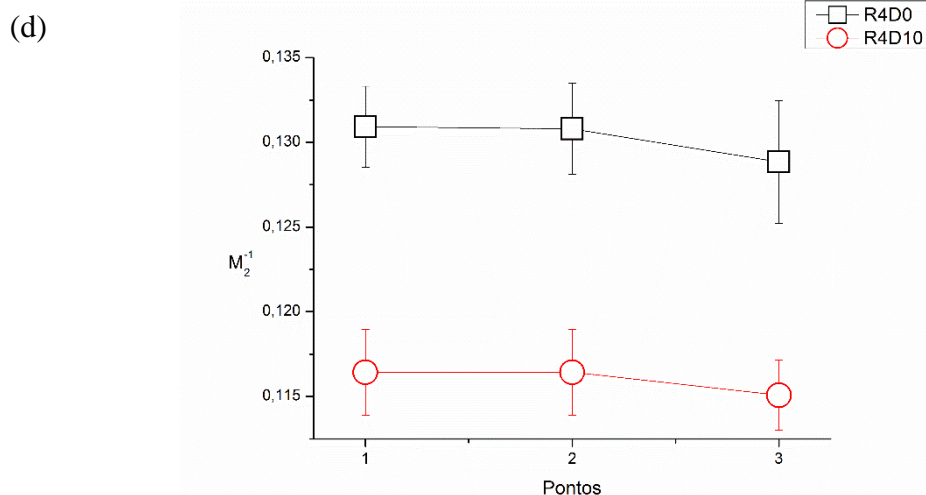


Figura 59 Momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras da rota 4. (R4D0, R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10) (a) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R4D0 versus R4D2 em 3 diferentes posições. (b) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R4D0 versus R4D3.5 (c) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R4D0 versus R4D5. (d) Comparação dos momentos de segunda ordem do eco de fundo das amostras R4D0 versus R4D10.

Em alguns dos gráficos acima percebe-se que os valores de momento não apresentaram diferenças significativas em alguns pontos. Esses resultados dos valores de momento em alguns gráficos podem estar relacionados com a distribuição do efeito *whitening* ao longo das amostras. Como citado na seção anterior uma amostra que não apresenta uniformidade da quantidade do efeito *whitening* apresenta respostas distintas ao longo da linha de captura do sinal ultrassônico. Possivelmente esta não uniformidade da quantidade do efeito *whitening* influenciou em alguns dos valores de momento de segunda ordem do eco de fundo.

Com as respostas obtidas do momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras de PVDF que apresentaram o efeito *whitening* foi possível tirar algumas conclusões. A primeira delas foi de que as rotas 1, 2 e 4 mostram resultados promissores em caracterizar o efeito *whitening*. Na rota 3 não foi possível obter respostas conclusivas em caracterizar o efeito *whitening*. Outra resposta conclusiva foi de que na rota 1 as amostras que apresentaram o efeito *whitening* apresentaram valores de momento superiores aos valores da amostra padrão e nas rotas 2 e 4 as amostras com a presença do efeito *whitening* apresentaram valores de momento inferiores aos valores das amostras padrões. Uma conclusão clara das repostas acima foi de que o momento de segunda ordem do eco de

fundo das amostras de PVDF mostrou-se uma ferramenta qualitativa em caracterizar o efeito *whitening*.

5.7 ANÁLISE DE FLUTUAÇÕES DO SINAL RETROESPALHADO

A análise de tendência vem sendo aplicada para caracterizar o sinal ultrassônico em diversos materiais [8,34,35,37,38]. Neste estudo foram utilizadas as análises R/S e DFA no sinal ultrassônico retroespalhado. Nessas análises foi realizado o processo de encadeamento do sinal ultrassônico retroespalhado. Essa etapa do processamento do sinal teve como objetivo a obtenção de uma maior quantidade de pontos para realizar as análises R/S e DFA [8,37]. Na Figura 60 temos exemplificado o processo de encadeamento do sinal ultrassônico retroespalhado.

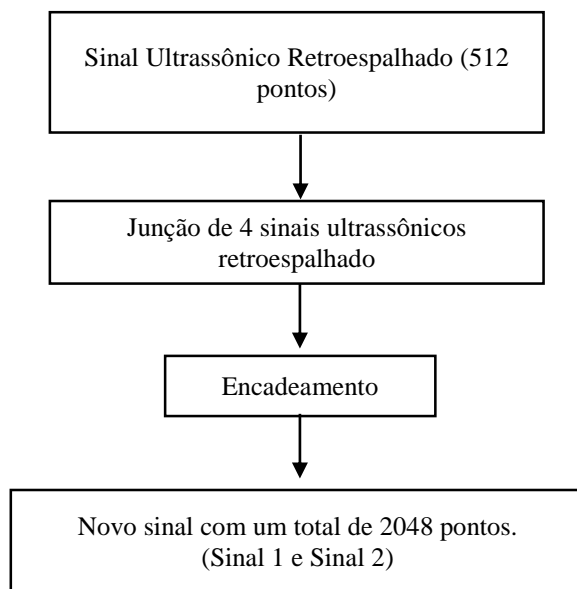


Figura 60 Fluxograma exemplificando o processo de encadeamento do sinal ultrassônico retroespalhado.

Esse processo foi realizado duas vezes nos sinais retroespalhados obtidos de cada amostras. O processo foi realizado utilizando sinais retroespalhados distintos, ou seja, nesse processo ocorreu a junção de 4 sinais ultrassônicos retroespalhados diferentes. Os novos sinais obtidos com o processo de encadeamento foram denominados de sinal 1 e sinal 2.

O processo de encadeamento dos sinais foi realizado em cada amostras nas 3 posições onde o sinal ultrassônico foi capturado. Após o encadeamento foram realizadas as análise R/S e DFA em cada um dos sinais (sinal 1 e 2). Após realizar as análises os dados foram

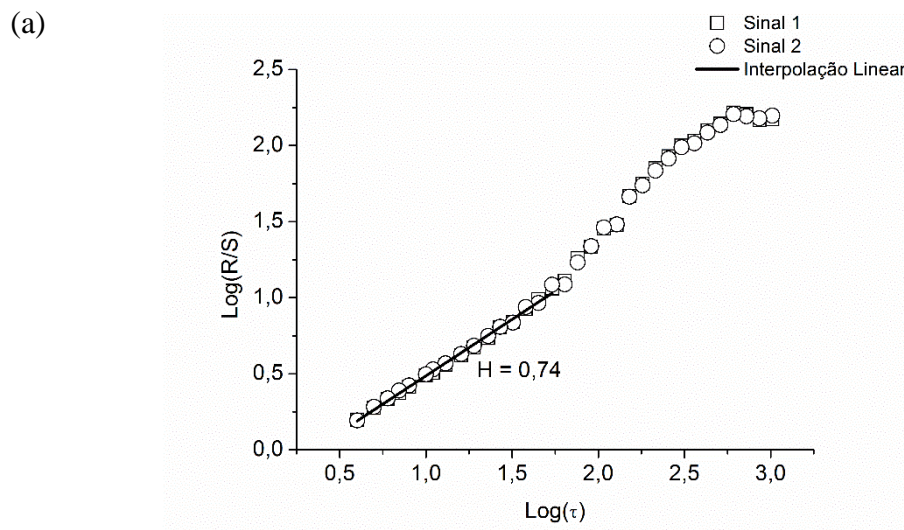
plotado ($\log_{10}(R/S)$ versus $\log_{10}(\tau)$ e $\log_{10} F(\tau)$ versus $\log_{10}(\tau)$) e em seguida foi realizado o ajuste linear para obter os coeficientes de Hurst (H) e de tendências (α).

Lembrando que as análises R/S e DFA realizam operações matemáticas em uma sequência de dados com objetivo de encontrar as tendências dessa sequência. Neste texto nas seções 2.7.3 e 2.7.4 encontram-se exemplificados como a partir dessas análises é possível exprimir a tendência dos dados.

5.7.1 Análise de *Hurst* (R/S)

A análise R/S foi realizada nos dois sinais óbitos após o encadeamento do sinal ultrassônico retroespalhado de cada amostra. O principal objetivo desta análise foi distinguir amostras com a presença do efeito *whitening* de amostras sem a presença do efeito.

Nas Figuras 61 temos apresentado a resposta obtida com a análise R/S de uma amostra de PVDF. Como o objetivo desta análise é o coeficiente de *Hurst* os gráficos de todas as amostras não serão apresentados, por isso foi mostrado apenas um gráfico de modo a exemplificar para o leitor a resposta desta análise. Portanto neste estudo é apresentado apenas os valores obtidos dos coeficientes de *Hurst* das amostras em tabelas. Cada tabela a seguir apresenta os valores dos respectivos coeficientes das amostras de cada rota em 3 diferentes posições.



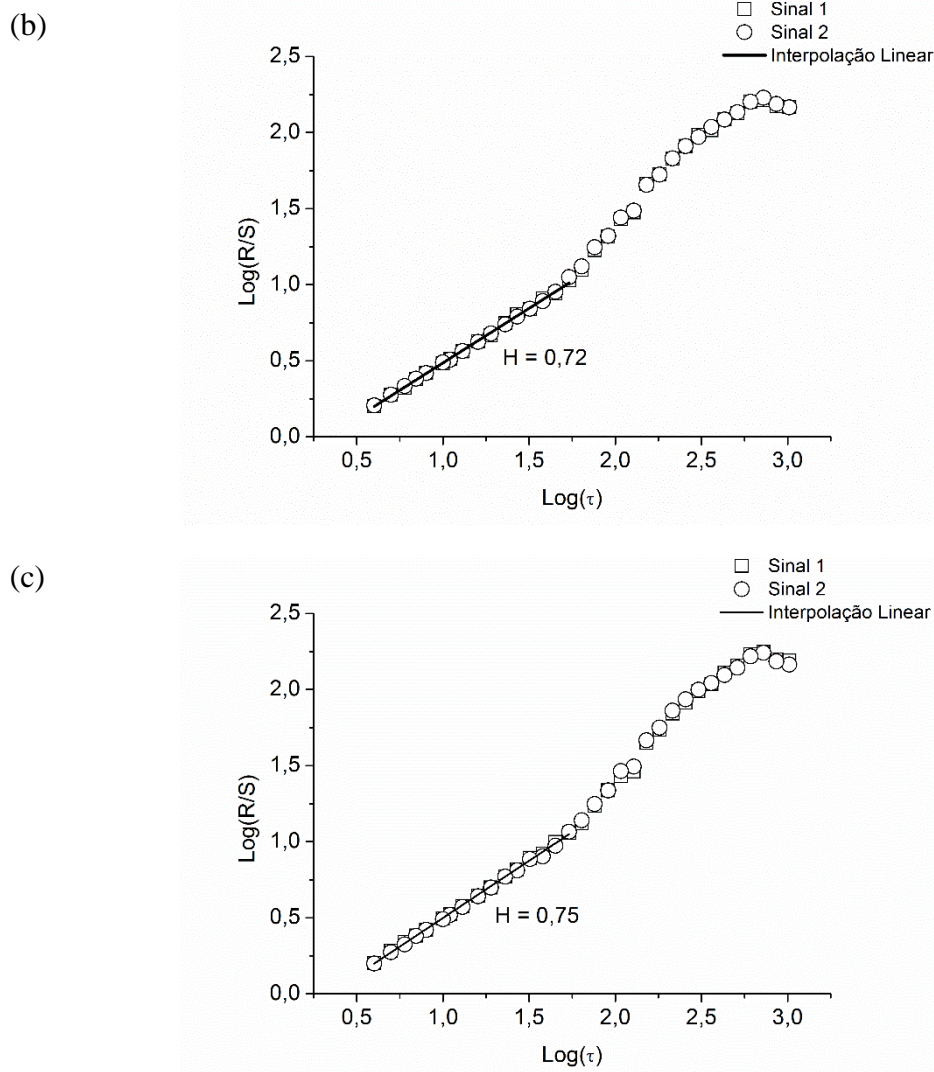


Figura 61 Análise R/S da amostra R1D0 em 3 diferentes posições. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. Essa figura contém os dados obtidos após a análise R/S dessa amostra e em cada gráfico mostra-se o coeficiente linear de ajuste dos dados.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de H das amostras da rota 1 nas 3 diferentes regiões onde o sinal ultrassônico foi capturado. Observando os valores de H apresentados na Tabela 8 verifica-se que no ponto 1 o valor de H da amostra R1D10 foi inferior ao valor da amostra padrão (R1D0). Nos pontos 2 e 3 nota-se que os valores de H da amostra R1D10 não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores da amostra R1D0. Os valores de H da amostra R1D13 nos 3 pontos não mostraram diferenças significativas em relação aos valores da amostra padrão.

Percebe-se com a análise R/S das amostras da rota 1 que foi possível distinguir amostras com a presença do efeito *whitening* (R1D10) da amostra sem a presença do efeito (R1D0)

apenas no ponto 1, porém não foi observado algum tipo de padrão nos valores de H das amostras da rota 1 com presença do efeito *whitening*. Observa-se na rota 1 que uma amostra com o efeito em um determinado ponto teve o valor de H distinto em comparação ao valor da amostra padrão (R1D0), porém em outros pontos os valores de H não apresentam diferenças em relação aos valores da amostra R1D0. Portanto nesta rota não foi possível obter respostas conclusivas em caracterizar o efeito *whitening* utilizando a análise R/S do sinal ultrassônico retroespalhado.

Os valores de H das amostras da rota 1 com a presença do efeito *whitening* foram maiores que 0,5. Em decorrência dos valores dos expoentes obtidos pode-se afirmar que o sinal retroespalhado das amostras da rota 1 possuem um comportamento persistente.

Tabela 8 Valores do coeficiente de *Hurst* para as amostras da Rota 1. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores de H Rota 1 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R1D0	$0,74 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$
R1D10	$0,69 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,01$
R1D13	$0,73 \pm 0,012$	$0,71 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$

Na Tabela 9 são apresentados os valores de H das amostras da rota 2 em 3 diferentes pontos. Analisando os valores de H apresentados na Tabela 9 observa-se que o valor de H da amostra R2D5 no ponto 1 mostrou-se diferente do valor de H da amostra padrão. Já os valores de H da amostra R2D3.5 nos pontos 1 e 2 foram diferentes dos valores de H da amostra R2D2. Os valores de H das outras amostras não apresentaram diferenças significativas quando comparados aos valores de H da amostra padrão. Nesta rota não foi observado algum tipo de padrão dos valores de H em relação ao aumento da quantidade de deformação plástica. Alguns valores dos coeficientes mostraram-se distintos em alguns pontos, porém com essa análise não foi possível obter respostas conclusivas em caracterizar o efeito *whitening*. Com a análise R/S do sinal ultrassônico retroespalhado das amostras da rota 2 não foi possível distinguir amostras com o efeito *whitening* da amostra padrão.

Os valores de H das amostras da rota 2 com a presença do efeito *whitening* foram maiores que 0,5. A partir destes valores pode-se afirmar que o sinal ultrassônico retroespalhado das amostras da rota 2 possuem um comportamento dito como persistente.

Tabela 9 Valores do coeficiente de *Hurst* para as amostras da Rota 2. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores de H Rota 2 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R2D2	$0,69 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,01$
R2D3.5	$0,73 \pm 0,01$	$0,77 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$
R2D5	$0,76 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$
R2D10	$0,73 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$

Na Tabela 10 são apresentados os valores de H das amostras da rota 3 em 3 diferentes pontos. De posse dos valores de H obtidos na Tabela 10 percebe-se que o valor de H da amostra R3D13 no ponto 1 foi diferente do valor de H da amostra padrão(R3D0), porém nos pontos 2 e 3 os valores de H da amostra com o efeito *whitening* não foram diferentes dos valores da amostra R3D0. Com as repostas da análise R/S das amostras da rota 3 não foi possível obter respostas conclusivas em caracterizar o efeito *whitening*.

De posse dos valores de H das amostras da rota 3 pode-se afirmar que o sinal retroespalhado destas amostras apresentam um comportamento persistente.

Tabela 10 Valores do coeficiente de *Hurst* para as amostras da Rota 3. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores de H Rota 3 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R3D0	$0,73 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$
R3D13	$0,74 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$

Na Tabela 11 são apresentados os valores de H das amostras da rota 4 em 3 diferentes pontos. De posse dos valores de H apresentados na Tabela 11 percebemos que as amostras com a presença do efeito *whitening* (R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10) apresentaram valores de H inferiores aos valores da amostra padrão (R4D0). Observa-se que a análise

R/S das amostras da rota 4 que foi possível distinguir amostras com o efeito *whitening* de amostras sem a presença do efeito. Nessa rota a análise R/S mostrou-se uma boa ferramenta em caracterizar o efeito *whitening*.

Os valores de H das amostras da rota 4 com a presença do efeito *whitening* foram maiores que 0,5. Em decorrência dos valores de H obtidos pode-se confirmar que o sinal retroespalhado destas amostras possuem um comportamento persistente.

Tabela 11 Valores do coeficiente de *Hurst* para as amostras da Rota 4. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

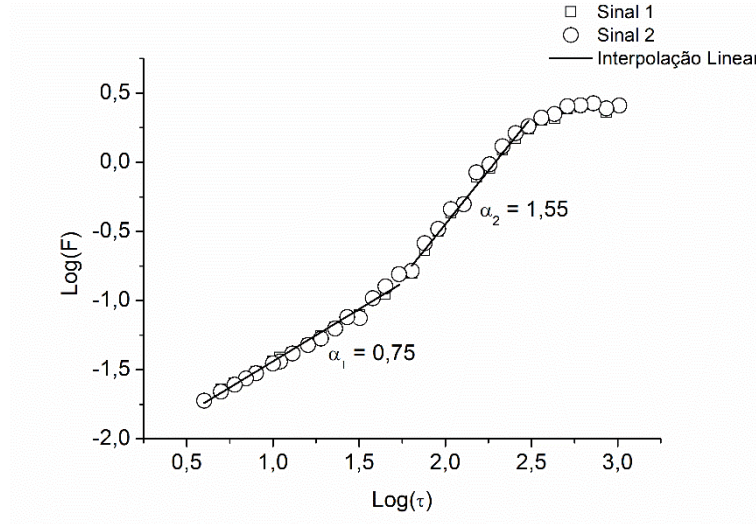
Valores de H Rota 4 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R4D0	$0,79 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$
R4D2	$0,67 \pm 0,013$	$0,65 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$
R4D3.5	$0,74 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$
R4D5	$0,72 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$
R4D10	$0,74 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$

A análise R/S do sinal retroespalhado não se mostrou eficiente em caracterizar as amostras com a presença do efeito *whitening* das rotas 1, 2 e 3. Nota-se que nas rotas 1, 2 e 3 ocorre distinção de valores de H das amostras com o efeito em apenas algumas regiões, porém foram poucas regiões onde ocorre diferenças dos valores de H das amostras com o efeito *whitening* quando comparadas a amostra padrão, ou seja, os resultados obtidos não foram reprodutivos. Portanto a análise R/S do sinal ultrassônico retroespalhado das amostras das rotas 1, 2 e 3 não apresentaram respostas conclusivas em caracterizar o efeito *whitening*. A análise R/S do sinal retroespalhado mostrou-se eficiente em caracterizar as amostras da rota 4 com a presença do *whitening*. Os valores de H das amostras com o efeito *whitening* nessa rota apresentaram valores inferiores aos valores do coeficiente de *Hurst* da amostra padrão (R4D0). Com a análise R/S observa-se que os sinais ultrassônicos retroespalhado das amostras das 4 rotas estudadas apresentaram um comportamento persistente. Para as rotas 1, 2 e 3 possivelmente será necessário realizar outros tipos de análises de tendências no sinal para observar diferenças significativas quando comparar as amostras com a presença do efeito *whitening* das amostras sem o efeito.

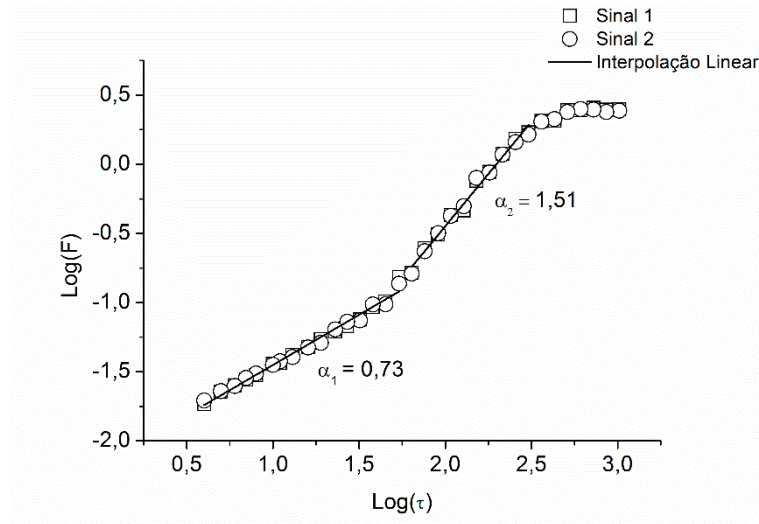
5.7.2 Análise de Tendências (DFA)

A análise DFA assim como o teste R/S foi realizada nos dois grupos de sinais óbitos após o encadeamento do sinal ultrassônico retroespalhado de cada amostra. Na figura 62 temos apresentadas a análise DFA de uma amostra em 3 posições diferentes. Essa figura mostra as repostas obtidas desta análise. Os valores dos coeficientes obtidos de cada amostra encontram-se apresentados em tabelas a seguir. O principal objetivo desta análise foi distinguir amostras com a presença do efeito *whitening* de amostras sem o efeito.

(a)



(b)



(c)

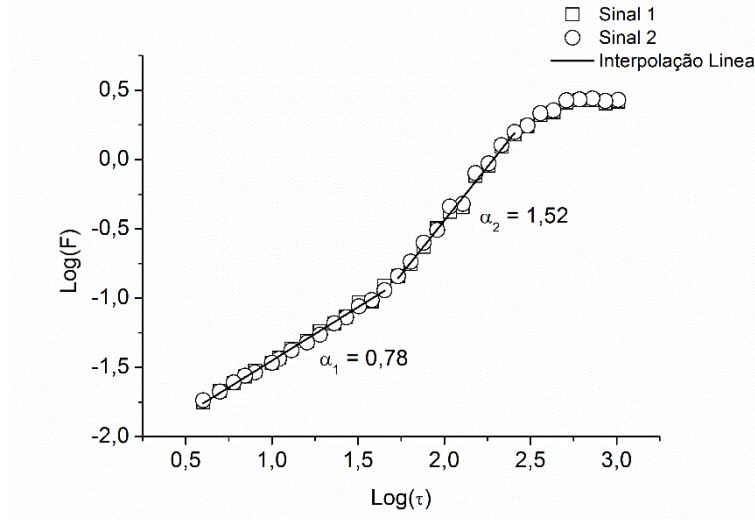


Figura 62 Análise DFA da amostra R1D0 em 3 diferentes posições. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. Nestes gráficos temos os dados obtidos após a análise DFA dessa amostra e em cada gráfico mostra-se os dois coeficientes de ajuste dos dados das duas escalas temporais.

Observou-se na análise DFA do sinal retroespalhado a existência de duas regiões de escalas temporais caracterizando as amostras como multifractais [8]. Uma região de escala inferior e uma de escala superior. Em cada amostra foi realizado o ajuste linear das duas regiões de escalas de tempo e foram obtidos os dois coeficientes de tendências. Para a região de escala inferior esse coeficiente chama-se α_1 e para a região de escala superior o coeficiente chama-se α_2 . Em seguida os valores dos coeficientes foram organizados em duas tabelas.

Na Tabela 12 temos exibidos os valores de α_1 e na Tabela 13 temos expostos os valores de α_2 em ambas as tabelas os coeficiente foram obtidos das amostras da rota 1. Observando os valores de α_1 percebe-se que ocorreu distinção dos valores do coeficiente da amostra R1D13 nos pontos 1 e 3 em relação aos valores da amostra R1D0 e os valores da amostra R1D10 mostrou-se distintos aos valores da amostra padrão (R1D0) apenas no ponto 2. Com os valores de α_2 apresentados na Tabela 13 percebe-se que não foi possível distinguir as amostras com a presença do efeito *whitening* da amostra padrão (R1D0). Os valores de α_1 das amostras com o efeito (R1D10 e R1D13) apresentaram diferenças apenas em alguns pontos, portanto não temos respostas conclusivas em caracterizar o efeito com esse coeficiente. Com a análise DFA do sinal ultrassônico retroespalhado das amostras da rota 1 não foi possível caracterizar o efeito *whitening*.

De posse dos valores de α_1 e α_2 pode-se afirmar que o sinal retroespalhado das amostras da rota 1 apresentam dois tipos de comportamento. Para a região de escala inferior representada por α_1 o sinal apresentou um comportamento persistente. Já para a região de escala superior representada por α_2 o sinal retroespalhado tem um comportamento dito como antipersistente.

Tabela 12 Valores do coeficiente α_1 para as amostras da Rota 1. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores α_1 Rota 1 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R1D0	0,75±0,02	0,73±0,02	0,78±0,02
R1D10	0,79±0,02	0,66±0,01	0,75±0,02
R1D13	0,79±0,02	0,66±0,01	0,75±0,02

Tabela 13 Valores do coeficiente α_2 das amostras da rota 2. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores α_2 Rota 1 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R1D0	1,55±0,05	1,51±0,05	1,52±0,05
R1D10	1,52±0,07	1,38±0,06	1,44±0,06
R1D13	1,44±0,07	1,47±0,05	1,36±0,08

Na Tabela 14 temos apresentados os valores de α_1 e na Tabela 15 temos expostos os valores de α_2 em ambas as tabelas os coeficiente foram obtidos das amostras da rota 2. Observando os valores de α_1 mostrados na Tabela 14 percebe-se que os valores das amostras R2D3,5 e R2D5 foram distintos aos valores da amostra padrão (R2D2) apenas no ponto 2. Na comparação dos coeficientes (α_1) das outras amostras nos outros pontos percebe-se que não ocorreu diferenças significativas em relação aos valores de α_1 da amostra padrão. Analisando os valores de α_2 das amostras com a presença do efeito *whitening* (R2D3.5, R2D5 e R2D10) percebe-se que tais valores não apresentaram distinção em relação aos valores de α_2 da amostra padrão. Observa-se nessa rota que algumas amostras com o efeito *whitening* em um determinado ponto tiveram valores de α_1 diferentes do valor da amostra padrão, porém em outros pontos os valores de α_1 dessas amostras não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores da amostra

R2D2. Devido a ocorrência dessa inconsistência dos valores de α_1 de algumas amostras não foi possível obter-se respostas conclusivas em caracterizar o efeito *whitening* nas amostras da rota 2 com análise DFA.

Com valores de α_1 e α_2 das amostras da rota 2 pode-se concluir que o sinal ultrassônico retroespalhado dessas amostras apresentam dois tipos de comportamento. Para a região de escala inferior (α_1) o sinal apresentou um comportamento persistente. Já para a região de escala superior (α_2) o sinal retroespalhado teve um comportamento antipersistente.

Tabela 14 Valores do coeficiente α_1 para as amostras da Rota 2. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores α_1 Rota 2 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R2D2	0,76±0,02	0,69±0,02	0,80±0,02
R2D3.5	0,76±0,02	0,80±0,02	0,85±0,02
R2D5	0,81±0,02	0,82±0,02	0,74±0,01
R2D10	0,73±0,01	0,70±0,02	0,74±0,01

Tabela 15 Valores do coeficiente α_2 para as amostras da Rota 2. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores α_2 Rota 2 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R2D2	1,46±0,06	1,44±0,07	1,53±0,06
R2D3.5	1,60±0,09	1,58±0,07	1,46±0,07
R2D5	1,55±0,06	1,56±0,06	1,46±0,07
R2D10	1,52±0,07	1,44±0,07	1,53±0,06

Na Tabela 16 temos apresentados os valores de α_1 e na Tabela 17 temos expostos os valores de α_2 em ambas as tabelas os coeficiente foram obtidos das amostras da rota 3. Observando os valores de α_1 mostrados na Tabela 16 e os valores de α_2 apresentados na Tabela 17 não foi possível diferenciar a amostra com a presença do efeito *whitening* (R1D13) da amostra sem a presença do efeito (R3D0). Os valores de α_1 e α_2 da amostra com o efeito *whitening* não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores

da amostra padrão (R3D0). Nessa rota com a análise DFA não foi possível caracterizar o efeito *whitening*.

De posse dos valores de α_1 e α_2 pode-se afirmar que o sinal retroespalhado das amostras da rota 3 apresentaram dois tipos de comportamento. Para a região de escala inferior o sinal apresenta um comportamento persistente e na região de escala superior o comportamento foi denominado de antipersistente.

Tabela 16 Valores do coeficiente α_1 para as amostras da Rota 3. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores α_1 Rota 3 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R3D0	0,73±0,02	0,77±0,02	0,76±0,03
R3D13	0,83±0,03	0,76±0,02	0,80±0,03

Tabela 17 Valores do coeficiente α_2 para as amostras da Rota 3. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores α_2 Rota 3 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R3D0	1,58±0,09	1,52±0,06	1,51±0,05
R3D13	1,58±0,07	1,57±0,08	1,53±0,08

Na Tabela 18 temos apresentados os valores de α_1 e na Tabela 19 temos expostos os valores de α_2 em ambas as tabelas os coeficiente foram obtidos das amostras da rota 4. De posse dos de α_1 apresentados na Tabela 18 percebe-se que as amostras com a presença do efeito *whitening* (R4D2, R4D3.5 R4D5 e R4D10) apresentam valores de α_1 inferiores aos valores da amostra padrão (R4D0). Analisando os valores de α_2 apresentados na Tabela 19 percebe-se que os valores de α_2 das amostras com a presença do efeito *whitening* não apresentam diferenças significativas quando comparados aos valores de α_2 da amostra padrão.

Observa-se que com os valores de α_1 (coeficiente de escala inferior) obtido com análise DFA das amostras da rota 4 foi possível distinguir amostras com o efeito *whitening* da amostra sem a presença do efeito. Os valores de α_1 das amostras apresentam valores

inferiores aos valores da amostra sem a presença do efeito, porém com os valores de α_2 (coeficiente de escala superior) não foi observado o mesmo comportamento. Nessa rota a análise DFA mostrou-se uma boa ferramenta em caracterizar o efeito *whitening*.

De posse dos valores de α_1 e α_2 pode-se afirmar que o sinal retroespalhado das amostras da rota 4 apresentam dois tipos de comportamento. Para a região de escala inferior representada por α_1 o sinal apresenta um comportamento persistente. Já para a região de escala superior representada por α_2 o sinal retroespalhado tem um comportamento antipersistente.

Tabela 18 Valores do coeficiente α_1 para as amostras da Rota 4. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores α_1 Rota 4 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R4D0	0,84±0,02	0,88±0,02	0,83±0,02
R4D2	0,59±0,01	0,59±0,01	0,60±0,01
R4D3.5	0,73±0,02	0,73±0,02	0,71±0,02
R4D5	0,71±0,01	0,68±0,01	0,63±0,01
R4D10	0,69±0,02	0,77±0,03	0,69±0,02

Tabela 19 Valores do coeficiente α_2 para as amostras da Rota 4. Nessa tabela encontra-se os valores dos coeficientes e seus respectivos erros.

Valores α_2 Rota 4 com seus respectivos erros			
Posição/Amostra	1	2	3
R4D0	1,57±0,06	1,54±0,06	1,58±0,07
R4D2	1,7±0,10	1,27±0,11	1,13±0,12
R4D3.5	1,52±0,10	1,48±0,07	1,57±0,12
R4D5	1,52±0,10	1,54±0,07	1,55±0,06
R4D10	1,49±0,08	1,53±0,07	1,63±0,11

Observa-se na análise DFA do sinal retroespalhado das amostras a existência de duas regiões de escala temporal. Uma região de escala inferior e outra superior. Analisando os coeficientes obtidos dos ajustes lineares da região de escala superior (α_2) percebe-se que não é possível caracterizar o efeito *whitening* em amostras de PVDF. Os coeficientes

obtidos da região de escala inferior (α_1) mostraram resultados satisfatórios em caracterizar o efeito *whitening* apenas nas amostras da rota 4. Com os coeficientes α_1 região de escala inferior foi possível distinguir as amostras da rota 4 com a presença do efeito *whitening* da amostra padrão. Nas rotas 1, 2 e 3 em algumas regiões os valores de α_1 das amostras com o efeito *whitening* apresentaram diferenças significativas em relação aos valores de α_1 das amostras padrões, porém não percebe-se que esta distinção foi replicada em outras regiões das amostras, portanto não foi possível afirmar com segurança que nas amostras das rotas 1, 2 e 3 foi possível caracterizar o efeito *whitening* utilizando a análise DFA. A análise DFA das amostras de PVDF estudadas apresentaram dois coeficientes de escala temporal que possibilitaram caracterizar as amostras de PVDF em materiais multifractais [8]. Esses mesmo coeficientes de tendências também caracterizam os sinais das amostras. Com os valores do coeficiente de escala superior (α_2) observa-se que os sinais ultrassônicos retroespalhado das amostras das 4 rotas estudadas apresentaram um comportamento antipersistente e com os valores do coeficiente de escala inferior (α_1) este comportamento foi dito como persistente.

5.8 MEDIDAS DE DENSIDADE POR ARQUIMEDES

Neste estudo foram realizadas medidas de densidade pelo método de Arquimedes em amostras de PVDF com evidências do efeito *whitening*. Medidas de densidade por esse método são utilizadas para verificar o aparecimento do efeito *whitening* em amostras de materiais poliméricos. O fenômeno de cavitação (principal causa da geração do efeito *whitening*) provoca uma diminuição da densidade do material [6]. Espera-se que amostras com a presença do efeito *whitening* apresentem valores de densidade inferiores aos valores das amostras sem presença do efeito.

As medidas de densidade foram obtidas utilizando a equação (4.2) apresentada na seção 4.6. Cada amostra foi pesada 10 vezes, então 5 destas medidas foram com as amostras imersas na água e as outras 5 medidas a seco. Os valores de densidade passaram por dois testes estatísticos com intuito de observar as diferenças dos valores médios das amostras. Primeiro foi realizado teste *F* para verificar a distinção ou não dos valores de desvios padrões. Por fim foi realizado um teste *t* de *Student* para averiguar as igualdades nos valores das médias de densidade pelo método de Arquimedes das amostras. Ambos os

testes utilizaram nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Os dados da análise estatística das medidas de densidade pelo método de Arquimedes encontram-se no Anexo 4.

Na Figura 63 temos mostrado os valores de densidade pelo método de Arquimedes das amostras da rota 1 em 3 diferentes pontos. Analisando o gráfico da Figura 63 percebe-se que os valores de densidade pelo método de Arquimedes das amostras com a presença do efeito *whitening* (R1D10 e R1D13) não apresentam diferenças significativas em comparação aos valores da amostra sem o efeito (R1D0). Observa-se apenas no ponto 1 que o valor de densidade da amostra R1D13 mostrou-se distinto em relação ao valor da amostra R1D10, porém esse fato não ocorreu nos demais pontos. Os testes de hipótese de t *Student* comprovaram que nos pontos 2 e 3 não ocorre diferenças significativas nos valores médios de densidade das amostras, porém no ponto 1 o valor de densidade da amostra R1D13 apresentou-se distinto em relação ao valor da amostra R1D10.

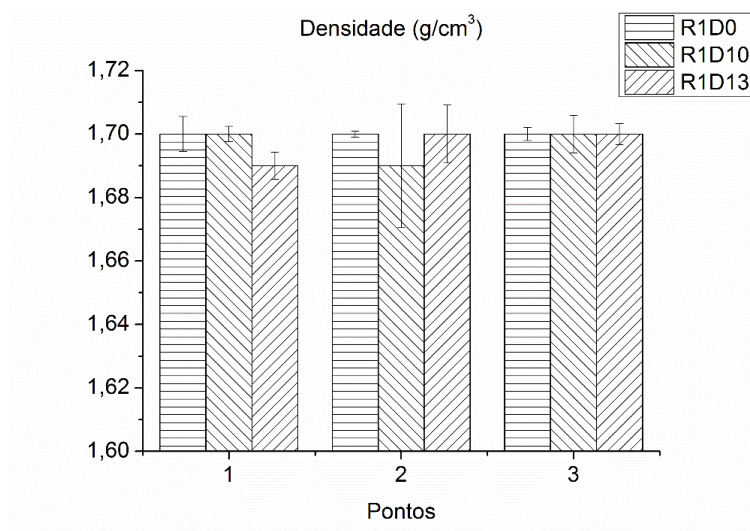


Figura 63 Valores de densidade das amostras da rota 1 pelo método de Arquimedes em 3 diferentes posições. Nesse gráfico observa-se que as amostras não apresentaram diferenças significativas dos seus valores de densidade.

Na Figura 64 apresenta-se os valores de densidade pelo método de Arquimedes das amostras da rota 2 em 3 posições diferentes. Observando o gráfico da Figura 64 percebe-se que amostras com presença do efeito *whitening* (R2D3.5, R2D5 e R2D10) apresentaram valores de densidade pelo método de Arquimedes inferiores em relação aos valores de densidade da amostra padrão (R2D2). Foram realizados t *Student* com o intuito de comprovar as diferenças observadas dos valores de densidade apresentados na Figura 88. Após os testes de hipóteses percebe-se que no ponto 1 os valores de densidade das

amostras R2D3,5, R2D5 e R2D10 apresentaram diferenças significativas em relação ao valor de densidade da amostra R2D2. No ponto 2 o valor de densidade da amostra R2D3,5 não apresentou diferenças em relação ao valor da amostra R2D2, porém neste mesmo ponto os valores de densidade das amostras R2D5 e R2D10 apresentaram diferenças significativas quando comparadas a amostra padrão. No ponto 3 os valores de densidade das amostras R2D3,5, R2D5 e R2D10 apresentaram diferenças significativas em relação ao valor de densidade da amostra R2D2.

Analisando a Figura 64 percebe-se que as amostras com a presença do efeito *whitening* tiveram valores de densidade menores do que os valores da amostra padrão. Observa-se na Figura 64 que ocorre uma diminuição dos valores de densidade com o aumento da quantidade do efeito *whitening* nas amostras, ou seja, o valor da densidade obtida pelo método de Arquimedes tem uma relação de proporcionalidade com o aumento da quantidade do efeito *whitening* nas amostras desta rota.

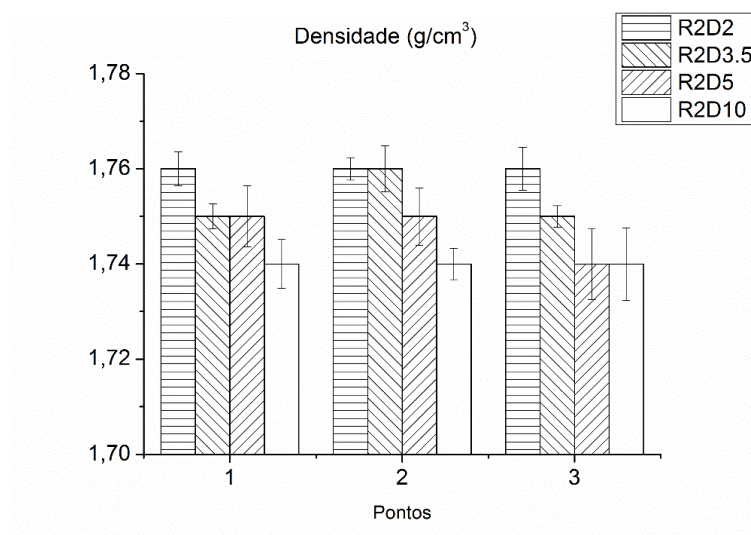


Figura 64 Valores de densidade das amostras da rota 2 pelo método de Arquimedes em 3 diferentes posições. Observa-se nessa figura que os valores de densidade das amostras com a presença do efeito *whitening* apresentaram valores de densidade inferiores a amostra padrão.

Na Figura 65 temos apresentado os valores de densidade pelo método de Arquimedes das amostras da rota 3 em 3 posições diferentes. Observando o gráfico da Figura 65 percebe-se que os valores de densidade da amostra com a presença do efeito *whitening* (R3D13) não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores da amostra padrão (R3D0). A amostra com presença do efeito apresentou valores de densidade muito próximo aos valores de densidade da amostra sem presença do efeito (R3D0), por isso foi

realizado testes de hipótese (*t Student*) para verificar se tais valores de densidade apresentados na Figura 90 apresentaram diferenças significativas. Após os testes de hipóteses percebe-se que os valores de densidade das duas amostras nos pontos 1, 2 e 3 não apresentaram diferenças significativas, porém no ponto 2 o valor de densidade da amostra R3D13 foi superior ao valor de densidade da amostra R3D0.

Como visto nos resultados de densidade pelo método de Arquimedes obtidos na rota 2 era esperado que a densidade diminuísse com o aumento do grau do efeito *whitening* nas amostras da rota 3, porém observando a Figura 65 esse fato não ocorreu. Na rota 3 não foi possível com as medidas de densidade pelo método de Arquimedes distinguir a amostra com a presença do efeito *whitening* da amostra sem a presença do efeito.

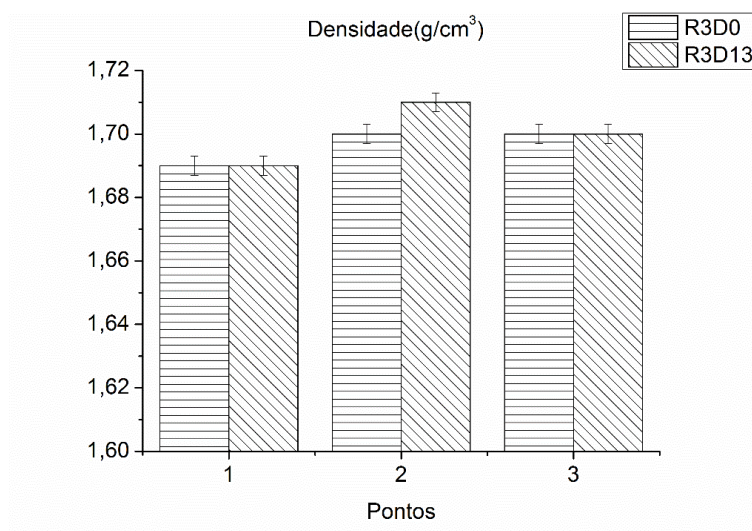


Figura 65 Valores de densidade das amostras da rota 3 pelo método de Arquimedes em 3 diferentes posições. Observa-se nesse gráfico que não foi possível distinguir a amostra com a presença do efeito *whitening* da amostra sem o mesmo efeito.

Na Figura 66 temos apresentados os valores de densidade pelo método de Arquimedes das amostras da rota 4 em 3 posições diferentes. Observando o gráfico da Figura 66 percebe-se que amostras com presença do efeito *whitening* (R4D2, R4D3.5, R4D5 e R4D10) apresentaram valores de densidade inferiores aos valores da amostra padrão (R4D0). Nos pontos 1,2 e 3 os valores de densidade das amostras R4D3.5, R4D5 e R4D10 apresentaram valores de densidade inferiores aos valores da amostra R4D0. A amostra R4D2 apresentou valor de densidade no ponto 2 que distinto em relação ao valor de densidade da amostra R4D0, porém nos pontos 1 e 3 os valores de densidade dessa amostra não foram diferentes dos valores da amostra padrão. Com o intuito de verificar

essas informações obtidas com análise do gráfico apresentado abaixo foram realizados testes de hipótese t Student nos valores médios de densidade das amostras. Após os testes estatísticos foram comprovados as afirmações sobre as diferenças dos valores de densidade dessas amostras. Com a observação do gráfico e de posse dos dados obtidos com os testes estatísticos foi possível nessa rota caracterizar o efeito *whitening* utilizando medidas de densidade pelo método de Arquimedes.

Analisando a Figura 66 percebe-se que as amostras com maiores quantidades de efeito *whitening* (R4D3.5, R4D5 e R4D10) apresentaram valores menores de densidade do que os valores da amostra padrão (R4D0). Percebe-se que ocorre uma diminuição dos valores de densidade com o aumento do grau do efeito *whitening* nas amostras, ou seja, o valor da densidade obtida pelo método de Arquimedes teve uma relação de proporcionalidade com o aumento da quantidade do efeito *whitening* nas amostras desta rota.

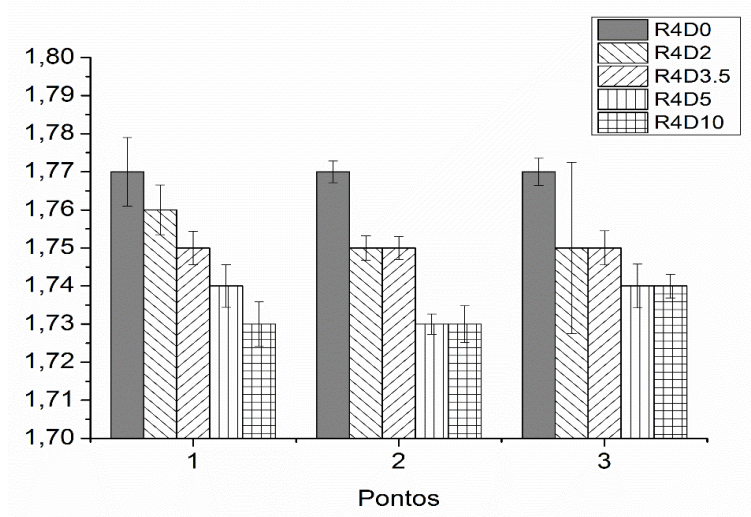


Figura 66 Valores de densidade das amostras da rota 4 pelo método de Arquimedes em 3 diferentes posições. Observa-se nesse gráfico que foi possível distinguir as amostras com a presença do efeito *whitening* da amostra sem o mesmo efeito.

Com as medidas de densidade pelo método de Arquimedes foi possível identificar amostras com a presença do efeito *whitening*, porém essas medidas foram eficientes apenas nas rotas 2 e 4. Nas rotas 2 e 4 observou-se que quanto maior o grau do efeito *whitening* nas amostras menor foi o valor de sua densidade. Nessas duas rotas os valores de densidade mostraram um comportamento de proporcionalidade com o aumento da quantidade do efeito *whitening* nas amostras. Nas rotas 1 e 3 devido ao fato dos valores de densidade das amostras com o efeito não apresentaram diferenças significativas com

os valores das amostras padrões dessas rotas não foi possível chegar em um conclusão significativa com esse ensaio para as rotas 1 e 3. Outro fato importante observado nos valores de densidade das amostras das rotas 2 e 4 foi a não uniformidade da quantidade do efeito *whitening* em diferentes regiões de uma amostra. Percebe-se que os valores de densidade de certas amostras com a presença do efeito *whitening* não apresentaram constantes nas diferentes posições onde o ensaio foi realizado. Uma outra observação foi de que com as medidas de densidade pelo método de Arquimedes foi possível observar o efeito *whitening* nas amostras que utilizaram o polímero oriundo do fabricante A (rotas 2 e 4), porém nas amostras que utilizaram *pellets* do fabricante B (rotas 1 e 3) esse fato não foi comprovado.

6 CONCLUSÕES

Avaliando os resultados apresentados verifica-se a possibilidade de caracterizar amostras de PVDF com a presença do efeito *whitening* utilizando o ensaio não destrutivo ultrassônico. A técnica do ensaio por imersão torna-se a mais satisfatória para amostras com dimensões semelhantes ao de corpos de prova que seguem a norma ASTM D-638 [46].

Com a análise visual foi possível verificar o efeito *whitening* em amostras de PVDF, porém este ensaio mostrou-se eficiente apenas nas amostras das rotas 2 e 4 que utilizaram *pellets* do fabricante B. Nas outras duas rotas que utilizaram *pellets* do fabricante A (rotas 1 e 3) a análise visual não se mostrou um método eficiente em caracterizar e quantificar o efeito *whitening*.

De posse dos resultados das medidas de densidade ótica foi possível observar que amostra fabricadas com o polímero oriundo do fabricante B (rotas 2 e 4) apresentaram valores de densidade ótica proporcional ao grau de deformação plástica, visto que quanto maior a deformação mais elevado foi o valor de densidade ótica dessas amostras. Nas amostras que utilizaram *pellets* do fabricante A (rota 1 e 3) os valores de densidade ótica não apresentaram esse comportamento de proporcionalidade entre os valores de densidade ótica e o grau de deformação plástica, porém o ensaio permitiu observar indícios do efeito *whitening* nessas amostras. Uma outra conclusão foi de que com as medidas de densidade ótica não foi possível diferenciar amostras que tiveram resfriamentos distintos.

Os valores de velocidade da onda sônica das amostras de PVDF das amostras das 4 rotas mostraram o mesmo comportamento em relação ao aumento do grau de deformação plástica. As amostras apresentaram valores de velocidade sônica inversamente proporcional ao aumento da quantidade de deformação plástica, visto que quando maior o grau de deformação plástica menor foi o valor de velocidade da onda sônica. Outra observação foi de que com as medidas de velocidade sônica a possibilidade de avaliar a influência dos resfriamentos impostos as amostras.

Com a análise de Fourier das amostras das rotas 1,2 e 4 percebe-se não ocorreu algum tipo de padrão dos espectros de Fourier em relação ao aumento do grau de deformação

plástica, porém foi observado que os espectros de Fourier das amostras com a presença do efeito *whitening* dessas 3 rotas foram distintos em relação aos espectros das amostras padrões. Uma outra conclusão foi de que com análise de Fourier não foi possível caracterizar o efeito *whitening* nas amostras da rota 3. A principal conclusão foi de que a análise de Fourier das amostras de PVDF mostrou-se uma ferramenta que caracterizou o fenômeno *whitening* de forma qualitativa.

Com o momento de segunda ordem do eco de fundo das amostras de PVDF que apresentaram o efeito *whitening* foi possível concluir que nas rotas 1, 2 e 4 os resultados se mostraram promissores em caracterizar o efeito *whitening*, ou seja, nessas rotas foi possível com o momento de segunda ordem distinguir amostras com o efeito das amostras padrões. Na rota 3 não foi possível obter respostas conclusivas em caracterizar o efeito *whitening*. Como conclusão percebe-se que com o momento de segunda ordem do eco de fundo foi possível avaliar o efeito *whitening* nas amostras de forma qualitativa.

Com a análise R/S do sinal retroespalhado não foi possível caracterizar o efeito *whitening* nas amostras das rotas 1, 2 e 3. A análise R/S do sinal retroespalhado mostrou-se eficiente em caracterizar as amostras com a presença do efeito *whitening* da rota 4. Os valores de H dessas amostras apresentaram-se inferiores aos valores do coeficiente de *Hurst* da amostra padrão. Com a análise R/S observa-se que os sinais ultrassônicos retroespalhado das amostras das 4 rotas estudadas apresentaram um comportamento persistente.

A análise DFA das amostras de PVDF estudadas apresentaram dois coeficientes de escala temporal que possibilitaram caracterizar as amostras de PVDF em materiais multifractais [8]. Com os coeficientes obtidos dos ajustes lineares da região de escala superior (α_2) percebe-se que não foi possível caracterizar o efeito *whitening* nas amostras de PVDF, porém os coeficientes obtidos da região de escala inferior (α_1) mostraram resultados satisfatórios em caracterizar o efeito *whitening* apenas nas amostras da rota 4. Os coeficientes α_1 das amostras da rota 4 com a presença do efeito *whitening* foram distintos em relação aos valores dos coeficientes da amostra padrão (R4D0). Os coeficientes de tendências foi possível caracterizar os sinais das amostras. Com os valores do coeficiente de escala superior (α_2) foi possível caracterizar os sinais ultrassônicos retroespalhado das amostras das 4 rotas em persistente e com os valores do coeficiente de escala inferior (α_1) os mesmos sinais foram caracterizados como antipersistente.

Com as medidas de densidade pelo método de Arquimedes foi possível identificar amostras com a presença do efeito *whitening*, porém essas medidas foram eficientes apenas nas rotas 2 e 4. Nessas rotas os valores de densidade mostraram um comportamento inversamente proporcional ao aumento da quantidade do efeito *whitening* nas amostras. Nas rotas 1 e 3 os valores de densidade das amostras com o efeito não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores das amostras padrões.

A análise termogravimétrica (TGA) possibilitou apresentar a presença de um plastificante na composição química do polímero oriundo do fabricante A. Esse constituinte influenciou diretamente na geração do efeito *whitening* nas amostras que foram confeccionadas com esse fabricante (rotas 1 e 3). Com as medidas de densidade ótica foi possível observar claramente a influência desse plastificante. As amostras (rotas 2 e 4) que utilizaram o polímero sem plastificante na sua composição química apresentaram uma relação de proporcionalidade entre os valores de densidade ótica e o aumento do grau da deformação plástica, porém nas amostras que utilizaram o polímero com plastificante na sua composição química esse mesmo comportamento não foi visto.

7 SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS

- Utilização de outras técnicas de ensaio ultrassônico tais como; pulso-eco por contato.
- Correlacionar os resultados obtidos com as técnicas não destrutivas utilizadas neste estudo com técnicas as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (DRX)
- Estudar com medidas de velocidade da onda sônica e análise fractal o efeito da viscoelasticidade do PVDF.
- Avaliar com o ensaio ultrassônico o efeito *whitening* em amostras de PVDF gerado por outros ensaios mecânico.
- Utilizar processamentos de imagens para a avaliação do efeito *whitening* em amostras de PVDF.
- Realização de técnicas convencionais de caracterização de matérias poliméricos para analisar a distribuição de fases do PVDF.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, M. D., 2014. **GERAÇÃO DO EFEITO WHITENING EM POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) SOB CARREGAMENTO CICLICO**. Rio de Janeiro, RJ: Dissertação M.S.c., COPPE/UFRJ
- [2] PAE, K.D., CHU, H.C., LEE, J.K., KIM, J.H., 2000. **Healing of Stress-Whitening in Polyethylene and Polypropylene at or Below Temperature**. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, Vol. 40, N° 8, (Ago) pp. 1783-1795.
- [3] KUNG, S.H., LEE, Y.W., 1992. **Elimination of stress whitening in high-molecular-weight polyethylene**. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 46., (Set), pp. 9-18.
- [4] JARECKI, L., MEIER, D., 1979. **Ultrahigh Modulus Polyethylene. II Effect of Drawing Temperature on void Formation and Modulus**. *Journal of applied polymer physics edition*, vol 17., (Set), pp. 1611-1621.
- [5] CHERRY, B.W., HIN, T.S., 1981. **Stress Whitening in Polyethylene**. *POLYMER*, Vol 22, (Dez) pp. 1610-1612.
- [6] PAWLAK, A., GAŁĘSKI, A., 2011. **Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers**. *POLMERY*, vol 56, N° 9, pp. 625-706.
- [7] KRUGER, S. E., 2000. **Caracterização Microestrutural de Ferros Fundidos por Ultra-Som**. Rio de Janeiro, RJ: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ.
- [8] SANTOS, M.S., NOUGUEIRA, V.P., FERREIRA, M., NETO, C.A.C., REBELLO, J.M.A., 2005. **Utilização de Método Ultrassônico na Avaliação da Degradação de Náilon-11**. 3 ° Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP, (pp. 1-6). Salvador – BA.
- [9] PALANICHAMY, P., JOSEPH, A., JAYAKUMAR, T., RAJ, B., 1995. **Ultrasonic velocity measurements for estimation of grain size in austenitic stainless steel**. *NDT & E International*, Vol. 28, , pp. 179-185.

- [10] BITTENCOURT, M.S.Q., PINHEIRO, M.A.A., LAMY, C.A., PAYÃO, J.C., 2003. **MEDIDA O TEMPO DE PERCURSO DE ONDA ULTRA-SÔNICA PARA AVALIAÇÃO DE TENSÕES.** . *III Pan- American Conference for Nondestructive Testing*. (Jun).
- [11] KRUGER, S.E., REBELLO, J.M.A., CAMARGO, P.C., 1999. **Hydrogen damage detection by ultrasonic spectral analysis** . *NDT&E International*, vol 32, (Ago), pp. 275-281.
- [12] MATOS, J.M.O., MOURA ,E.P., KRUGER, S.E., REBELLO, J.M.A., 2004. **Rescaled range analysis and detrended fluctuation analysis study of cast irons ultrasonic backscattered signals.** *Chaos, Solitons and Fractals* vol 19, pp 55-60.
- [13] BARAT, P., 1998. **Fractal Characterization of Ultrasonic Signals from Polycrystalline Materials.** . *Chaos, Solitons & Fractals* Vol 9., 1827-1834.
- [14] CANAVEROLO Jr., S. V. ,2006. **Ciência dos Polímeros: Um texto Básico para tecnólogos e engenheiros**, 2^a Edição. São Paulo: Artliber.
- [15] CALLISTER, J. D. ,2006. **Fundamentos da Ciência e engenharia de materiais: Uma abordagem integrada**. 2^a Edição. RIO DE JANEIRO: LTC.
- [16] NALWA, H., 1995. **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications**. New York: Marcel Dekker.
- [17] FILHO. R.G., BRETAS, R.E.S., COSTA, L.M.M., 2009. **Caracterização de Filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 19, 183-189.
- [18] PLASTECNO. (27 de Maio de 2015). Fonte: Plastecno: <http://www.plastecno.com.br>

- [19] *PLASTTOTAL*. (27 de Maio de 2015). Fonte: Plasttotal: <http://www.plasttotal.com.br/plasticos-de-engenharia-PVDF.php>.
- [20] LAIARINANDRASANA L., BESSON J., LAFARGA M., HOCHSTETTER G., 2009 **Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modeling**, *International Journal of Plasticity*, vol 25, (Oct), pp. 1301–1324,.
- [21] JERJEN I., REVOL V., BRUNNER A. J., SCHUETZ P., KOTTLER C., KAUFMANN R., LUETHI T., NICOLETTI G., URBAN C., SENNHAUSER U., 2013 **Detection of stress whitening in plastics with the help of X-ray dark field imaging**. *Polymer Testing*, vol 32, (Sept), pp 1094 – 1098.
- [22] CASTAGNET S., GACOUGNOLLE J.L., DANG P., 2000 **Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF)**, *Materials Science and Engineering*, vol 276,(), pp. 152–159.
- [23] CASTAGNET S., DEBURCK Y., 2007. **Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer**. *Materials Science and Engineering A*, vol 448, (Mar), pp 56 – 66.
- [24] ZHANG, X., SCHNEIDER, K., LIU, G., 2011. **Deformation-mediated superstructures and cavitation of poly (L-lactide): In-situ small-angle X-ray scattering study**. *Polymer*, vol 53, (Dez) pp. 648-656.
- [25] SANTIN, J. L., 2003. **Ultrassom Técnica e Aplicação**, 2ª Edição. Curitiba-PR: Artes Gráficas e Editora Unificado.
- [26] SHULL P. J., 2001. **Nondestructive Evaluation. Theory, Techniques, and Applications**. New York: Marcel Dekker.
- [27] NITTA, K. H., YAMAGUCHI M., 1999. **Optical and Acoustical Investigation for Plastic Deformation of Isotactic Polypropylene/Ethylene – 1 – Hexene Copolymer Blends**. *Polymer Engineering and Science*, vol 39 Nº 5, (May), pp 833-840.

- [28] TANAKA, A., OGONI, S.,1989. **Ultrasonic and attenuation of Polymer Solids Under Oscillatory Deformation: Apparatus and Preliminary Results.** *Polymer Engineering and Science*, vol 29 N° 16, (Aug) pp 1121-1130.
- [29] TANAKA, A., NITTA, K. H.,1991. **Ultrasonic and attenuation of Polymer Solids Under Oscillatory Deformation. II: High Density and Linear Low Density Polyethylene and Their Blends.** *Polymer Engineering and Science*, vol 31 N° 8, (Apr), pp 571-576.
- [30] *NDT-ed.* (31 de Maio de 2015). Fonte: NDT-ed: [http:// www.ndt-ed.org](http://www.ndt-ed.org)
- [31] ANDREUCCI, R., 2014. **ENSAIO POR ULTRASSOM.**, Assessoria e Serviços Técnicos Ltda.
- [32] HULL, D., KAUTZ, H. E., 1984. **Ultrasonic velocity Measurement Using Phase-Slope and Cross-Correlation Methods.** Spring Conference of the American Society for Nondestructive Testing, (May), pp 21-24.
- [33] LATHI, B. P. 1998. *Signal Processing and Linear Systems* . Carmichael, CA: Berkeley- Cambridge Press.
- [34] ADDISON, P. S. ,1997, **Fractals and Chaos- An Illustrated Course.** Bristol: IOP Publishing LTD.
- [35] MARTINS, W. F., 2004. **Caracterização de Defeitos de Soldagem Através da Análise Fractal de Sinais Ultrassônicos Obtidos pela Técnica TOFD.** Fortaleza, CE, Brasil.: Dissertação de M.Sc., DEMM/UFC.
- [36] SILVA, F. E., 2002. **Análise da Integridade Estrutural de Compositos Através da Caracterização Fractal de Sinais de Emissão Acústica.** Fortaleza, CE , Brasil.: Dissertação de M.sc., DEMM/UFC.
- [37] FEDER, J. 1998. **Fractals.** New York: Plenum Press.

- [38] PESSOA, D. B., 2013. **Estudos dos efeitos da microestrutura do material e da frequencia do sinal ultrassonico na analise de flutuações.** Fortaleza, CE , Brasil.: Dissertação de M.sc., DEMM/UFC.
- [39] HU, K. CH, P. Ivanov, Z. Chen, P. Carpena, Stanley, H. E. **Effects of trends on detrended fluctuation analysis.** *Physical Review E*, vol.64, 011114, 2001.
- [40] CHEN, Z., INANOV, P. Ch., Hu, K., STANLEY H. E., 2002. **Effect of nonstationarities on detrended fluctuation analysis.** *Physical Review E*, vol 65 (Apr)
- [41] LIU, Y., CIZEAU, P., MEYER, M., PENG, C.K., STANLEY H. E., 1997. **Correlations in economic time series.** *Physica A vol 245*, (Jun).
- [42] VANDEWALLE, N., AUSLOOS, M., 1997. **Coherent and random sequences in financial fluctuations** *Physica A vol 246*, (May), pp 454-459.
- [43] IVANOVA, K., AUSLOOS, M., 1999. **Application of the detrended fluctuation analysis (DFA) method for describing cloud breaking.** *Physica A vol 274*, (May), pp 349-354.
- [44] MONTANARI, A., ROSSO, R., TAQUU, M.S., 2000. **A Seasonal fractional ARIMA model applied to the Nile River monthly flows as Aswan.** *Water Resources Research*, vol 36, Nº 5, (May), pp-1249-1259.
- [45] BUNDE, E.K., BUNDE, A., HAVLIN, S., ROMAN, H.E., GOLDREICH, Y., SCHELLNHUBER, H-J., 1998. **Indication of a Universal Persistence Law Governing Atmospheric Variability.** *Physical review letters*, vol 81, Nº 3,(Jul). pp 729-732.
- [46] BLASS, A., **Processamento de polímeros.** 2ª Edição, Florianópolis, SC, Editora da UFSC, 1988.
- [47] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D-638, 2010.

- [48] BARBOSA, A.L.N., 2008. **Desenvolvimento de uma tela Cintiladora Nacional Conversora de Nêutrons**. Rio de Janeiro, RJ: Tese de M.Sc.,COPPE/UFRJ.
- [49] MOREIRA, E.V., 2010. **Determinação da qualidade da radiografia digital aplicada as soldas de gaseodutos e oleodutos terrestres e marítimos**. Rio de Janeiro, RJ: Tese de M.Sc.,COPPE/UFRJ.
- [50] NASCIMENTO, J.R., 2012. **Estudo Comparativo de sistemas de radiografia digital na inspeção de solda**. Rio de Janeiro, RJ: Tese de M.Sc.,COPPE/UFRJ.
- [51] LCNDT (9 de Março de 2016). Fonte: <http://www.lcndt.net/en/>
- [52] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D-792, 2008.
- [53] TEK (9 de Março de 2016). Fonte: <http://www.tek.com/>
- [54] SILVA, A.J., 2012 **Efeito do Etanol nas Propriedades físico-químicas de Poli (éter éter cetona) (PEEK)**. Rio de Janeiro, RJ: Tese de M.Sc.,COPPE/UFRJ.
- [55] CANAVEROLO Jr., S. V. ,2006. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 1ª Edição. São Paulo: Artliber.
- [56] MONTGOMERY *et al.*, 2005 **Estatística Aplicada à Engenharia**. 2ª Edição, Rio de Janeiro, Editora Elsevier.
- [57] KRAUTKRAMER, J., KRAUTKRAMER, H., 1990. **Ultrasonic Testing of Materials**. 4ª Edição, Berlin/ Heidelberg Editora Springer – Verlag.

ANEXO 1

Tabela de distribuição F.

Distribuição F

α	Colunas: Graus de Liberdade Numerador.							Linhas: Graus de Liberdade Denominador.						
0,05	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	246	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,40	19,41	19,43	19,45
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,76	8,74	8,70	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,94	5,91	5,86	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,70	4,68	4,62	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,03	4,00	3,94	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,60	3,57	3,51	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,31	3,28	3,22	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,10	3,07	3,01	2,94
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,94	2,91	2,85	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,82	2,79	2,72	2,65
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,72	2,69	2,62	2,54
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,63	2,60	2,53	2,46
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,57	2,53	2,46	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,51	2,48	2,40	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,46	2,42	2,35	2,28
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,41	2,38	2,31	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,37	2,34	2,27	2,19
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,34	2,31	2,23	2,16
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,31	2,28	2,20	2,12
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,28	2,25	2,18	2,10
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,26	2,23	2,15	2,07
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,24	2,20	2,13	2,05
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,22	2,18	2,11	2,03
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,20	2,16	2,09	2,01
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,18	2,15	2,07	1,99
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,17	2,13	2,06	1,97
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,15	2,12	2,04	1,96
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,14	2,10	2,03	1,94
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,13	2,09	2,01	1,93
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,04	2,00	1,92	1,84
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,99	1,95	1,87	1,78
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,95	1,92	1,84	1,75
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,93	1,89	1,81	1,72
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,91	1,88	1,79	1,70
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,90	1,86	1,78	1,69
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,89	1,85	1,77	1,68
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,12	2,03	1,96	1,90	1,85	1,81	1,77	1,69	1,59
1.000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,11	2,02	1,95	1,89	1,84	1,80	1,76	1,68	1,58

ANEXO 2

Tabela da distribuição de *t* *Student*

Distribuição t Student						
	Intervalo de Confiança					
Duas caudas	80%	90%	95%	98%	99,00%	99,90%
Uma cauda	90%	95%	98%	99%	99,50%	99,95%
	Nível de Significância					
Duas caudas	0,20	0,10	0,05	0,02	0,010	0,0010
Uma cauda	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,0005
Grau de liberdade (g. l.)	Pontos percentuais da distribuição					
1	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,599
3	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
31	1,309	1,696	2,040	2,453	2,744	3,633
32	1,309	1,694	2,037	2,449	2,738	3,622
33	1,308	1,692	2,035	2,445	2,733	3,611
34	1,307	1,691	2,032	2,441	2,728	3,601
35	1,306	1,690	2,030	2,438	2,724	3,591
36	1,306	1,688	2,028	2,434	2,719	3,582
37	1,305	1,687	2,026	2,431	2,715	3,574
38	1,304	1,686	2,024	2,429	2,712	3,566
39	1,304	1,685	2,023	2,426	2,708	3,558
40	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
41	1,303	1,683	2,020	2,421	2,701	3,544
42	1,302	1,682	2,018	2,418	2,698	3,538
43	1,302	1,681	2,017	2,416	2,695	3,532
44	1,301	1,680	2,015	2,414	2,692	3,526
45	1,301	1,679	2,014	2,412	2,690	3,520
46	1,300	1,679	2,013	2,410	2,687	3,515
47	1,300	1,678	2,012	2,408	2,685	3,510
48	1,299	1,677	2,011	2,407	2,682	3,505
49	1,299	1,677	2,010	2,405	2,680	3,500
50	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	3,496

ANEXO 3

Resultados dos testes estatísticos (teste F e teste t Student) dos valores médios de densidade ótica das amostras das 4 rotas.

Densidade Ótica	Teste F ($\alpha = 0,05$)				Teste t ($\alpha = 0,05$)			
Amostras	F_0	F_α	Decisão	Resultado	t_0	t	Decisão	Resultado
R1D0 e R1D5	0,200	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-2,3355	2,571	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R1D0 e R1D8	1	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-8,2158	2,447	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R1D8 e R1D10	0,399	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,273254	2,571	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R1D8 e R1D13	0,57145	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-2,10196	2,571	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D2 e R2D3.5	0,36693	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-6,53412	2,776	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D2 e R2D5	0,175268	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-9,92783	2,776	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D3.5 e R2D5	0,477661	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-4,51048	2,571	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D3.5 e R2D10	0,158855	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-8,26774	3,182	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D5 e R2D10	0,3325	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-4,97035	2,776	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R3D0 e R3D5	0,35716	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	1,1920	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R3D0 e R3D8	0,1964	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-1,05804	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R3D0 e R3D10	0,0535	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-2,02949	3,128	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R3D0 e R3D13	0,71428	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-5,65698	2,571	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D2	0,444	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-5,28413	2,571	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D3.5	0,310368	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-15,1727	2,776	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D5	0,43745	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-27,4678	2,571	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D10	0,05035	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-14,7264	3,182	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R1D13 e R3D13	0,875014	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-0,2	2,571	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D10 e R4D10	1,2237	15,101/0,066	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-0,3475	2,571	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$

ANEXO 4

Resultados dos testes estatísticos (teste F e teste t Student) dos valores médios de densidade pelo método de Arquimedes das amostras das 4 rotas no ponto 1.

Densidade Arquimedes	Teste F ($\alpha = 0,05$)				Teste t ($\alpha = 0,05$)			
Amostras	F_0	F_α	Decisão	Resultado	t_0	t	Decisão	Resultado
R1D0 e R1D10	0,2025	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R1D0 e R1D13	1,6967	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,2192	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R1D10 e R1D13	0,3437	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	4,5606	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D2 e R2D3.5	0,5304	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	5,0635	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D2 e R2D5	0,311	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,0515	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D2 e R2D10	0,4861	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	7,1655	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D3.5 e R2D5	0,1650	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D3.5 e R2D10	0,2578	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,8943	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D5 e R2D10	1,5625	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	2,7284	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R3D0 e R3D13	1	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R4D0 e R4D2	0,5522	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	2,0119	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D3.5	0,2293	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	4,4716	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D5	0,3871	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	6,322	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D10	0,4261	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	8,3031	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D2 e R4D3.5	0,4391	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	2,8595	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D2 e R4D5	0,7347	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	5,2089	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D2 e R4D10	0,8160	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	7,6365	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D3.5 e R4D5	1,6731	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,1660	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D3.5 e R4D10	1,8582	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	6,1237	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D5 e R4D10	1,1106	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,0375	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$

Resultados dos testes estatísticos (teste F e teste t *Student*) dos valores médios de densidade pelo método de Arquimedes das amostras das 4 rotas no ponto 2.

Densidade Arquimedes	Teste F ($\alpha = 0,05$)				Teste t ($\alpha = 0,05$)			
Amostras	F_0	F_α	Decisão	Resultado	t_0	t	Decisão	Resultado
R1D0 e R1D10	0,00243	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	1,1441	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R1D0 e R1D13	0,0111	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R1D10 e R1D13	4,5511	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-1,0373	2,571	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D2 e R2D3.5	0,2438	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D2 e R2D5	0,1568	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,4595	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D2 e R2D10	0,5229	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	11,058	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D3.5 e R2D5	0,6431	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	2,9027	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D3.5 e R2D10	2,17694	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	7,6787	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D5 e R2D10	3,3779	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,2685	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R3D0 e R3D13	1	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-5,2709	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D2	0,8259	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	5,2042	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D3.5	0,8954	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	10,6371	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D5	0,8427	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	17,1008	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D10	0,3635	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	15,9822	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D2 e R4D3.5	0,9223	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	5,0720	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D2 e R4D5	0,6960	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	16,1995	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D2 e R4D10	0,4401	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	11,663	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D3.5 e R4D5	0,7546	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	11,0558	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D3.5 e R4D10	2,4630	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	7,8696	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D5 e R4D10	3,2639	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$

Resultados dos testes estatísticos (teste F e teste t *Student*) dos valores médios de densidade pelo método de Arquimedes das amostras das 4 rotas no ponto 3.

Densidade Arquimedes	Teste F ($\alpha = 0,05$)				Teste t ($\alpha = 0,05$)			
Amostras	F_0	F_α	Decisão	Resultado	t_0	t	Decisão	Resultado
R1D0 e R1D10	0,11478	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R1D0 e R1D13	0,3724	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R1D10 e R1D13	3,2421	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R2D2 e R2D3.5	0,2466	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	4,4408	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D2 e R2D5	0,3635	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	5,1205	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D2 e R2D10	0,3512	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	5,0559	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D3.5 e R2D5	0,0896	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	2,8637	2,776	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D3.5 e R2D10	0,0866	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	2,8190	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R2D5 e R2D10	0,9661	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R3D0 e R3D13	1	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R4D0 e R4D2	0,0225	9,60/0,1046	Rejeita H_0	$S_1^2 \neq S_2^2$	0,9812	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R4D0 e R4D3.5	0,6362	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	7,8274	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D5	0,3778	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	9,8606	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D0 e R4D10	0,7687	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	18,877	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
R4D2 e R4D3.5	0,0394	9,60/0,1046	Rejeita H_0	$S_1^2 \neq S_2^2$	0,9744	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R4D2 e R4D5	0,06631	9,60/0,1046	Rejeita H_0	$S_1^2 \neq S_2^2$	1,9242	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R4D2 e R4D10	0,0192	9,60/0,1046	Rejeita H_0	$S_1^2 \neq S_2^2$	1,9681	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R4D3.5 e R4D5	1,6835	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	3,0559	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R4D3.5 e R4D10	0,4890	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	4,1024	2,776	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$
R4D5 e R4D10	0,2905	9,60/0,1046	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	0	2,306	Aceita H_0	$\mu_1 = \mu_2$

ANEXO 5

Resultados dos testes *t Student* nos valores médios de velocidade da onda sônica das amostras da rota 3 em 3 pontos.

Velocidade da Onda Sônica	Teste F ($\alpha = 0,05$)				Teste t ($\alpha = 0,05$)			
	F_0	F_α	Decisão	Resultado	t_0	t_α	Decisão	Resultado
Ponto 1	0,472	0,314/3,179	Rejeita H_0	$S_1^2 \neq S_2^2$	24,43	2,131	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
Ponto 2	0,234	0,314/3,179	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	11,03	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$
Ponto 3	0,170	0,314/3,179	Aceita H_0	$S_1^2 = S_2^2$	-12,16	2,306	Rejeita H_0	$\mu_1 \neq \mu_2$